



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2015

**PAULINO
VICENTE
MUTETO**

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES QUÍMICOS
PARA ANIÕES**



**PAULINO
VICENTE
MUTETO**

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES QUÍMICOS
PARA ANIÕES**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Teresa dos Reis Gomes, Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro da FCT no âmbito do
Programa Ciência Global (Bolsa de
Doutoramento SFRH/BD/51486/2011).

Dedico esta tese:

À memória de meus pais Vicente Muteto e Regina Mandlate, à memória das minhas queridas irmãs Elisa e Amélia e do meu irmão Marcos pela educação e condições que me concederam ao longo do meu crescimento.

A toda a família Muteto que soube entender a minha ausência, especialmente à minha esposa Adelina Gune, aos meus filhos e finalmente aos meus restantes irmãos pela compreensão e pela força incondicional que me concederam ao longo destes anos que me dediquei ao doutoramento, acreditando em mim e na concretização deste objetivo.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Marthin Luther King)

o júri
presidente

Prof. Catedrático Aníbal Manuel de Oliveira Duarte
Professor Catedrático do Departamento de Eletrónica, Telecomunicações e Informática da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Alberto António Carla Canelas Pais
Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Prof. Doutor João António Baptista Pereira de Oliveira
Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Maria Teresa Seabra dos Reis Gomes
Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Alzira Yamasaki
Professora Associada II do Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas, Brasil

Prof. Doutora Elvira Mendes Sardão Monteiro Gaspar
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade Nova de Lisboa.

agradecimentos

Especiais agradecimentos vão para a minha orientadora, Professora Doutora Maria Teresa Gomes, pela disponibilidade, pela compreensão, pela forma como me encorajou e por todo o apoio que me facultou, mesmo nos momentos mais difíceis.

Profundos agradecimentos para a Professora Doutora Fung Dai Kin, pelo apoio incondicional que me concedeu desde a licenciatura, mestrado e particularmente pela forma como me apoiou e encorajou para a concretização deste Doutoramento.

Sinceros agradecimentos ao Professor Doutor João Oliveira por ter muitas vezes compartilhado os seus conhecimentos comigo e também pelos momentos de descontração e motivação que alegremente sempre se pré-dispôs.

Agradecimentos ao Professor Doutor João Tomé, Doutora Andreia Farinha e a todos os colaboradores do grupo de química orgânica, pelo estreito apoio e colaboração prestada desde o início até à concretização desta tese, e principalmente pelo fornecimento dos compostos sem os quais este trabalho não seria possível.

Agradecimentos aos meus irmãos Ana, Aurélio, Benedito, José e Armando, aos meus colegas Bruna Marques e Marta Veríssimo, e aos amigos Elias Zavale, Arlindo Guilamba, Jorge Justino, Sérgio Nhancolo, Cipriano Nhaule pela força com que sempre me animaram para levar por diante a concretização deste sonho de infância.

Agradecimentos a todos os docentes, investigadores, funcionários, colegas do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e Universidade Eduardo Mondlane que direta ou indiretamente colaboraram para que este trabalho se tornasse possível. Quero deixar expresso o meu reconhecimento e gratidão, especialmente para:

Sr.Ivo Mateus (Oficinas mecânica)
Doutora Teresa Caldeira (Laboratório de química analítica)
Doutora Carla Patinha (Cromatografia iónica)
Doutora Maria Celeste (Espectros FTIR)
Doutora Cristina Barros (Espectros de massa)
Doutor António Fernandes (Microscopia ótica e eletrónica)
Doutor Igor Bdikin (Microscopia de força atómica)

A todos o meu Kanimambo (obrigado)

palavras-chave

Sensores químicos, sensores acústicos, microbalanças de cristais de quartzo, língua eletrónica, aniões, moléculas de reconhecimento, macrociclos pirrólicos, redes metalo-orgânicas.

resumo

O objectivo deste trabalho foi o desenvolvimento de sensores químicos para aniões em solução aquosa. Os sensores basearam-se em cristais piezoelétricos de quartzo revestidos com macrociclos pirrólicos. Sensores com porfirinas, hexafirinas, ftalocianinas e uma rede metalo-orgânica como filmes de reconhecimento foram avaliados no que respeita à reversibilidade, sensibilidade, seletividade e tempo de vida.

A sensibilidade aos aniões presentes nas águas minerais destinadas ao consumo humano dos sensores com macrociclos pirrólicos dependia dos grupos substituintes na periferia do macrociclo. A presença de grupos substituintes NH potenciou a sensibilidade, sendo o valor mais elevado obtido com o grupo NH-tosilo. Técnicas espectroscópicas permitiram mostrar que a principal interação entre o anião e o composto se fazia por meio de pontes de hidrogénio entre o anião e o grupo NH. A sensibilidade destes compostos dependia ainda da quantidade do composto depositado sobre o cristal.

Nenhum dos sensores era específico, mas apresentavam variações na seletividade com o composto pirrólico sobre o cristal. O sensor com uma membrana polimérica que incorporou uma rede metalo-orgânica construída com moléculas de uma ftalocianina de magnésio com grupos NH-tosilo ligados por iões cobre apresentou coeficientes de seletividade muito diferentes de todos os restantes sensores.

Uma língua eletrónica construída com três dos novos sensores foi capaz de determinar simultaneamente as concentrações dos iões HCO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-} em amostras de água mineral engarrafada, não tendo os valores obtidos sido estatisticamente diferentes ($\alpha=0,05$) daqueles que foram obtidos por cromatografia iónica ou volumetria.

keywords

Chemical sensors, acoustic sensors, Quartz crystal microbalance, electronic tongue, anions, recognition molecules, pyrrolic macrocycles, metal-organic frameworks.

abstract

The aim of this work was the development of chemical sensors for anions in aqueous solution. The sensors were based on piezoelectric quartz crystals coated with pyrrolic macrocycles. Sensors with porphyrins, hexaphyrins, phthalocyanines and a metal-organic framework as recognition films were evaluated with regard to reversibility, sensitivity, selectivity and lifetime.

Sensitivity to anions present in mineral waters for human consumption of sensors with pyrrolic macrocycles depended on the substituent groups on the periphery of the macrocycle. The presence of substituent groups NH potentiates sensitivity. The highest sensitivity value was obtained with NH-tosyl groups. Spectroscopic data showed that the main interaction between the anion and the pyrrolic compound consisted in hydrogen bonds between the anion and the NH group. The sensitivity of these compounds also depended on the amount of the compound deposited on the crystal.

None of the sensors was specific, but did show differences in selectivity according to the pyrrolic compound on the crystal. The sensor with a polymeric membrane which incorporated a metal-organic framework constructed with molecules of a magnesium phthalocyanine with NH-tosyl groups bonded with copper ions showed selectivity coefficients very different from all the other sensors.

An electronic tongue constructed with three of the new sensors was able to simultaneously determine the concentrations of HCO_3^- , Cl^- and SO_4^{2-} ions in bottled mineral waters. Results were not statistically different ($\alpha = 0.05$) from the ones obtained by ion chromatography or volumetry.

Índice geral

Índice geral	i
Índice de figuras	iii
Índice de tabelas.....	x
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	1
1.1. Introdução.....	3
1.2. Métodos para a determinação dos aniões: vantagens e desvantagens	5
1.3. Problemática dos recetores químicos para aniões	7
2. SENSORES QUÍMICOS.....	9
2.1. Sensor químico: definição, caracterização e classificação	11
2.2. Sensores de massa baseados em cristais piezoelétricos de quartzo	13
2.3. Sensores óticos.....	15
3. COMPOSTOS DE RECONHECIMENTO.....	19
3.1. Compostos de reconhecimento para aniões testados neste trabalho	21
3.2. Importância da agregação nas propriedades dos macrociclos pirrólicos	27
4. MATERIAL E MÉTODOS	29
4.1. Reagentes.....	31
4.2. Materiais	32
4.3. Cristais piezoelétricos e medição da frequência	32
4.4. Arranjos e procedimentos experimentais.....	33
4.4.1. Aplicação da camada de reconhecimento	33
4.4.1.1. Revestimento dos cristais de quartzo	33
4.4.1.2. Revestimento de placas de vidro e fibras óticas de sílica	34
4.4.2. Métodos e procedimentos para caracterização da superfície dos filmes	35
4.4.3. Arranjo e procedimento usados na determinação das constantes de equilíbrio de adsorção.....	36
4.4.4. Sistema de injeção em fluxo e determinação da seletividade.....	38
4.4.5. Língua eletrónica com três sensores.....	39
4.4.6. Arranjos e procedimentos usados nos métodos óticos.....	40
4.4.7. Preparação da amostra para análise no infravermelho	42
4.4.8. Determinação dos iões Cl^- , SO_4^{2-} e HCO_3^- por métodos tradicionais	42

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1. Desenvolvimento do sensor ótico.....	47
5.2. Desenvolvimento do sensor de massa.....	55
5.2.1. Sensibilidade do sensor versus quantidade do revestimento.....	55
5.2.2. Reversibilidade e recuperação dos sensores	69
5.2.3. Estudo do efeito do pH na sensibilidade do sensor	72
5.2.4. Tempo de vida do sensor	75
5.2.5. Sensibilidade dos compostos aos diversos aniões	77
5.2.6. Constantes de equilíbrio de adsorção dos compostos com os aniões.....	80
5.2.7. Ligação da ftalocianina de cobre com grupos NH-tosilo ao fluoreto	91
5.2.8. Seletividade do sensor (dispositivo) revestido com os compostos estudados	105
5.3. Língua eletrónica para a determinação dos aniões HCO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-} nas águas minerais. 118	
6. CONCLUSÕES GERAIS.....	123
Bibliografia.....	127
Anexo.....	137
I. Retas de calibração para a determinação dos iões HCO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-} na água Valtorre.	138
II. Retas de calibração para a determinação dos iões HCO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-} na água S. Pellegrino 139	
III. Retas de calibração para a determinação dos iões HCO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-} na água Monchique 141	
IV. Retas de calibração para a determinação dos iões HCO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-} na água Saguaro.	143
V. Tabela das médias das leituras dos três sensores para as amostras de água mineral ..	145
VI. Exemplo demonstrativo do cálculo das concentrações na água Chic Monchique	146

Índice de figuras

Figura 1: Representação esquemática geral de construção de um sensor químico.....	11
Figura 2: Desenho esquemático de um cristal de quartzo e de um sensor piezoelétrico.	14
Figura 3: Desenho esquemático de um sensor ótico com a ponta da fibra ótica revestida com um composto de reconhecimento.	15
Figura 4: Representação esquemática de uma fibra ótica monomodo (a) e multimodo (b).....	16
Figura 5: Estrutura dum fibra ótica (adaptado de: www.tecmundo.com.br /imagens dia 13 de Julho de 2015).	16
Figura 6: Estrutura de uma porfirina não substituída.	22
Figura 7: Estruturas das porfirinas estudadas.....	22
Figura 8: Estrutura dum hexafirina não substituída.....	23
Figura 9: Estrutura das hexafirinas estudadas.	24
Figura 10: Estrutura da ftalocianina não substituída.	24
Figura 11: Estruturas das ftalocianinas tetrasubstituídas estudadas.	26
Figura 12: Estrutura das ftalocianinas octasubstituídas estudadas.	26
Figura 13: Amostras de água mineral analisadas nesta tese.	32
Figura 14: Spin coater Delta 10TT, usado para aplicar o composto no cristal.....	34
Figura 15: Desenho esquemático do arranjo experimental utilizado na determinação das constantes de adsorção.	36
Figura 16: Desenho esquemático do arranjo experimental para o sistema de injeção em fluxo contínuo com deteção por microbalanças de cristais piezoelétricos de quartzo.....	38
Figura 17: Exemplo do cálculo dos coeficientes de seletividade (C.S) pelo método das soluções separadas.	39
Figura 18: Desenho esquemático do arranjo experimental da língua eletrónica.....	40
Figura 19: Desenho esquemático da célula ótica e porta célula.....	41
Figura 20: Desenho esquemático do arranjo experimental para o sensor em fibra ótica.	42
Figura 21: Espectros UV-Vis em contagens de intensidades da fibra ótica sem revestimento e da fibra revestida na ponta com a MgPc-(NHTs) ₈ em contacto com água.	47
Figura 22: Espectros resultantes da interação do sensor com diferentes concentrações do ião fluoreto.....	48
Figura 23: Espectros de absorção UV-Vis da MgPc-(NHTs) ₈ antes e depois da interação do ião (a) fluoreto, (b) sulfato, (c) nitrato, (d) hidrogenofosfato, (e) cloreto e (f) brometo.	49

Figura 24: Espectros de absorção na região do UV-Vis da ZnPc-(NHTs) ₈ antes e depois da interação com o ião F ⁻	49
Figura 25: Espectros de absorção na região do UV-Vis do ZnPc-(NHTs) ₈ antes e depois da interação com o ião HCO ₃ ⁻	50
Figura 26: Espectros de absorção UV-Vis da ZnPc-(NHTs) ₈ antes (espetros a azul) e depois da interação com diversos os aniões.	51
Figura 27: Espectros de absorção UV-Vis da NiPc-(NHTs) ₈ antes e depois da interação com o ião fluoreto.....	52
Figura 28: Espectros de absorção UV-Vis da NiPc(NHTs) ₈ (incorporado numa membrana) antes e depois da interação com o ião fluoreto.	52
Figura 29: Espectros de absorção UV-Vis da Hexa-(EtNHTs) ₆ antes e depois da interação com o ião fluoreto, obtidos em 5 e 20 minutos. Pode-se ver ainda os gráficos da variação da absorvência a 419 e 636 nm com o tempo.	53
Figura 30: Espectros de absorção UV-Vis da Hexa-(EtNHTs) ₆ antes (espetros a azul) e depois da interação com os aniões (a) cloreto e (b) brometo.....	54
Figura 31: Espectros de absorção UV-Vis da Por-(EtNHTs) ₄ antes e depois da interação com os aniões: (a) fluoreto, (b) nitrato, (c) hidrogenofosfato, (d) brometo, (e) sulfato e (f) cloreto.....	55
Figura 32: Respostas dos sensores com diferentes quantidades da Por-(EtNH ₂) ₄ ao ião fluoreto..	56
Figura 33: Respostas dos sensores com diferentes quantidades da Por-(EtNHiProp) ₄ ao ião fluoreto.....	57
Figura 34: Respostas dos sensores com diferentes quantidades da Por-(EtNHTs) ₄ ao ião fluoreto.	57
Figura 35: Respostas dos sensores com diferentes quantidades da Hexa ao ião fluoreto.....	58
Figura 36: Respostas dos sensores com diferentes quantidades da Hexa-(EtNHiProp) ₆ ao ião fluoreto.....	59
Figura 37: Respostas dos sensores com diferentes quantidades da Hexa-(EtNHTs) ₆ ao ião fluoreto.	59
Figura 38: Respostas dos sensores com diferentes quantidades da CuPc-(tBu) ₄ ao ião fluoreto. ..	60
Figura 39: Respostas dos sensores com diferentes quantidades da CuPc-(NHTs) ₄ ao ião fluoreto. 61	
Figura 40: Respostas dos sensores com diferentes quantidades da MgPc-(NHTs) ₄ ao ião fluoreto.	61
Figura 41: Imagens óticas obtidas com uma ampliação de 10, 50 e 100 vezes (esquerda a direita)	64

Figura 42: Imagens dos filmes da Por-(EtNHiProp) ₄ com 1,88x10 ⁻⁸ e 3,22x10 ⁻⁸ moles, obtidas por um microscópio de força atômica (5,0 μm×5,0 μm).....	65
Figura 43: Imagens dos filmes da Por-(EtNHiProp) ₄ com 1,88x10 ⁻⁸ e 3,22x10 ⁻⁸ moles, obtidas por um microscópio de força atômica (2,0 μm×2,0 μm).....	66
Figura 44: Imagens dos filmes da Por-(EtNHiProp) ₄ com (a) 1,88x10 ⁻⁸ e (b) 3,22x10 ⁻⁸ moles, obtidas por um microscópio eletrônico com uma ampliação de 20 000 vezes.....	66
Figura 45: Espectro de absorção na região do UV-Vis do filme da CuPc-(NHTs) ₄ depositada na lâmina de vidro e mergulhada numa célula com água e outro com a CuPc-(NHTs) ₄ solubilizada em tetrahidrofurano.	67
Figura 46: Espectros de absorção de diferentes quantidades do filme da ftalocianina depositadas sobre o cristal.	68
Figura 47: Variação da frequência do cristal piezoelétrico revestido com a Hexa-(EtNHTs) ₆ antes e depois da injeção de 0,5 mL de uma solução de ião fluoreto.....	70
Figura 48: Variação de frequência do cristal piezoelétrico revestido com a ftalocianina CuPc-(tBu) ₄ antes e depois da injeção de 0,5 mL de uma solução de ião fluoreto.	70
Figura 49: Variação de frequência do cristal piezoelétrico revestido com a Por-(EtNHTs) ₄ antes e depois da injeção de 0,5 mL de duas soluções padrão do ião fluoreto.	71
Figura 50: Variação de frequência do cristal piezoelétrico revestido com MOF-[MgPc-(NHTs) ₄] antes e depois da injeção de 2 mL de duas soluções padrão do ião sulfato.	72
Figura 51 Efeito do pH nas respostas do sensor revestido com a Por-(EtNH ₂) ₄ para o ião fluoreto.	73
Figura 52: Efeito do pH nas respostas do sensor revestido com a Por-(EtNHTs) ₄ para o ião fluoreto.	73
Figura 53: Efeito do pH nas respostas do sensor revestido com a Por-(EtNHiProp) ₄ para o ião fluoreto.....	73
Figura 54: Efeito do pH nas respostas do sensor revestido com a Hexa para o ião fluoreto.	74
Figura 55: Efeito do pH nas respostas do sensor revestido com a Hexa-(EtNHTs) ₆ para o ião fluoreto.....	74
Figura 56: Efeito do pH nas respostas do sensor revestido com a Hexa-(EtNHiProp) ₆ para o ião fluoreto.....	74
Figura 57: Efeito do pH nas respostas do sensor revestido com a CuPc-(tBu) ₄ para o ião fluoreto.	75
Figura 58: Curvas de calibração para o ião fluoreto obtidas ao longo do tempo de observação....	76
Figura 59: Grupos substituintes nos compostos estudados.	79

Figura 60: Isotérmica de adsorção da Hexa em contacto com diferentes concentrações do ião fluoreto.....	80
Figura 61: Isotérmica de adsorção da Hexa em contacto com diferentes concentrações do ião acetato.....	80
Figura 62: Isotérmica de adsorção da Hexa em contacto com diferentes concentrações do ião hidrogenofosfato.....	81
Figura 63: Isotérmica de adsorção da Hexa em contacto com diferentes concentrações do ião nitrato.....	81
Figura 64: Isotérmica de adsorção da Hexa em contacto com diferentes concentrações do ião cloreto.	81
Figura 65: Isotérmica de adsorção da Hexa-(EtNHTs) ₆ em contacto com diferentes concentrações do ião cloreto.	82
Figura 66: Isotérmica de adsorção da Hexa-(EtNHTs) ₆ em contacto com diferentes concentrações do ião nitrato.....	82
Figura 67: Isotérmica de adsorção da Hexa-(EtNHTs) ₆ em contacto com diferentes concentrações do ião fluoreto.....	82
Figura 68: Isotérmica de adsorção da Hexa-(EtNHTs) ₆ em contacto com diferentes concentrações do ião acetato.....	83
Figura 69: Isotérmica de adsorção da Hexa-(EtNHTs) ₆ em contacto com diferentes concentrações do ião hidrogenofosfato.....	83
Figura 70: Isotérmica de adsorção da Hexa-(EtNHiProp) ₆ em contacto com diferentes concentrações do ião nitrato.	83
Figura 71: Isotérmica de adsorção da Hexa-(EtNHiProp) ₆ em contacto com diferentes concentrações do ião cloreto.....	84
Figura 72: Isotérmica de adsorção da Hexa-(EtNHiProp) ₆ em contacto com diferentes concentrações do ião fluoreto.	84
Figura 73: Isotérmica de adsorção da Hexa-(EtNHiProp) ₆ em contacto com diferentes concentrações do ião acetato.	84
Figura 74: Isotérmica de adsorção da Hexa-(EtNHiProp) ₆ em contacto com diferentes concentrações do ião hidrogenofosfato.	85
Figura 75: Isotérmica de adsorção da Pc-(tBu) ₄ em contacto com diferentes concentrações do ião acetato.....	85

Figura 76: Isotérmica de adsorção da $\text{Pc}-(\text{tBu})_4$ em contacto com diferentes concentrações do ião sulfato.....	85
Figura 77: Isotérmica de adsorção da $\text{ZnPc}-(\text{tBu})_4$ em contacto com diferentes concentrações do ião brometo.....	86
Figura 78: Isotérmica de adsorção da $\text{ZnPc}-(\text{tBu})_4$ em contacto com diferentes concentrações do ião sulfato.....	86
Figura 79: Isotérmica de adsorção da $\text{ZnPc}-(\text{tBu})_4$ em contacto com diferentes concentrações do ião fluoreto.....	86
Figura 80: Isotérmica de adsorção da $\text{CuPc}-(\text{tBu})_4$ em contacto com diferentes concentrações do ião brometo.....	87
Figura 81: Isotérmica de adsorção da $\text{CuPc}-(\text{tBu})_4$ em contacto com diferentes concentrações do ião cloreto.	87
Figura 82: Isotérmica de adsorção da $\text{CuPc}-(\text{tBu})_4$ em contacto com diferentes concentrações do ião fluoreto.....	87
Figura 83: Isotérmica de adsorção da $\text{MgPc}-(\text{NHTs})_4$ em contacto com diferentes concentrações do ião nitrato.....	88
Figura 84: Isotérmica de adsorção da $\text{MgPc}-(\text{NHTs})_4$ em contacto com diferentes concentrações do ião hidrogenofosfato.....	88
Figura 85: Isotérmica de adsorção da $\text{MgPc}-(\text{NHTs})_4$ em contacto com diferentes concentrações do ião brometo.....	88
Figura 86: Isotérmica de adsorção da $\text{ZnPc}-(\text{NHTs})_4$ em contacto com diferentes concentrações do ião nitrato.....	89
Figura 87: Isotérmica de adsorção da $\text{ZnPc}-(\text{NHTs})_4$ em contacto com diferentes concentrações do ião cloreto.	89
Figura 88: Isotérmica de adsorção da $\text{ZnPc}-(\text{NHTs})_4$ em contacto com diferentes concentrações do ião brometo.....	89
Figura 89: Estrutura da ftalocianina $\text{CuPc}-(\text{NHTs})_4$ objecto dos estudos espectroscópicos.	92
Figura 90: Espectro da $\text{CuPc}-(\text{NHTs})_4$ no estado sólido.....	94
Figura 91: Espectros da ftalocianina $\text{CuPc}-(\text{NHTs})_4$ antes e depois da interação com ião fluoreto (250 a 4000 cm^{-1}) em solução aquosa.....	95
Figura 92: Espectros da ftalocianina $\text{CuPc}-(\text{NHTs})_4$ antes e depois da interação com ião fluoreto (250 a 1050 cm^{-1}) em solução aquosa.....	95

Figura 93: Espectros da ftalocianina CuPc-(NHTs) ₄ antes e depois da interação com ião fluoreto (1000 a 1800 cm ⁻¹) em solução aquosa.....	96
Figura 94: Espectros da ftalocianina CuPc-(NHTs) ₄ depois da interação com ião fluoreto (1800 a 4000 cm ⁻¹) em solução aquosa.....	97
Figura 95: Espectro da ftalocianina CuPc-(NHTs) ₄ depois da interação com ião fluoreto (1800 a 4000 cm ⁻¹) em solvente orgânico.....	98
Figura 96: Espectros da ftalocianina CuPc-(NHTs) ₄ antes e depois da interação com ião fluoreto em solução aquosa e em solvente orgânico.....	99
Figura 97: Espectros de absorção da CuPc-(tBu) ₄ primeiro em contacto com água e depois em contacto com a solução aquosa do ião fluoreto.....	100
Figura 98: Espectros de absorção da CuPc-(tBu) ₄ antes e depois da interação com o fluoreto em tetrahydrofurano.....	101
Figura 99: Espectros de absorção da CuPc-(NHTs) ₄ primeiro em contacto com água e depois em contacto com a solução aquosa do ião fluoreto.....	102
Figura 100: Espectros de absorção da CuPc-(NHTs) ₄ antes e depois da interação com o fluoreto em tetrahydrofurano.....	103
Figura 101: Respostas do sensor revestido com a Por-(EtNH ₂) ₄ ($\Delta f(\text{Hz}) = - 29564$) aos diversos aniões.....	105
Figura 102: Respostas do sensor revestido com a Por-(EtNH _i Prop) ₄ ($\Delta f(\text{Hz}) = - 20122$) aos diversos aniões.....	106
Figura 103: Respostas do sensor revestido com a Por-(EtNHTs) ₄ ($\Delta f(\text{Hz}) = - 47342$) aos diversos aniões.....	106
Figura 104: Respostas do sensor revestido com a Hexa ($\Delta f(\text{Hz}) = - 21390$) aos diversos aniões... 107	107
Figura 105: Respostas do sensor revestido com a Hexa-(EtNH _i Prop) ₆ ($\Delta f(\text{Hz}) = - 25657$) aos diversos aniões.....	107
Figura 106: Respostas do sensor revestido com a Hexa-(EtNHTs) ₆ ($\Delta f(\text{Hz}) = - 34339$) aos diversos aniões.....	108
Figura 107: Respostas do sensor revestido com a Pc-(tBu) ₄ ($\Delta f(\text{Hz}) = - 9181$) aos diversos aniões.....	109
Figura 108: Respostas do sensor revestido com a ZnPc-(tBu) ₄ ($\Delta f(\text{Hz}) = - 20166$) aos diversos aniões.....	109
Figura 109: Respostas do sensor revestido com a CuPc-(tBu) ₄ ($\Delta f(\text{Hz}) = - 13487$) aos diversos aniões.....	110

Figura 110: Respostas do sensor revestido com a $MgPc-(NHTs)_4$ ($\Delta f(Hz) = -15383$) aos diversos aniões	110
Figura 111: Respostas do sensor revestido com o $MOF-[MgPc-(NHTs)_4]$, ($\Delta f(Hz)=-16819$) aos diversos aniões.....	111
Figura 112: Coeficientes de seletividade para as porfirinas.	114
Figura 113: Coeficientes de seletividade para as hexafirinas.	115
Figura 114: Coeficientes de seletividade para as ftalocianinas.	116
Figura 115: Coeficientes de seletividade para a ftalocianina $MgPc-(NHTs)_4$ sem e com membrana.	117
Figura 116: Coeficientes de seletividade para o MOF e $MgPc-(NHTs)_4$ em membrana.....	118
Figura 117: Retas de calibração dos 3 aniões no sensor revestido com a $CuPc-(tBu)_4$ (pH 5,95)..	138
Figura 118: Retas de calibração dos 3 aniões no sensor revestido com a Hexa-(EtNHiProp) ₆ (pH 5,95).	139
Figura 119: Retas de calibração dos 3 aniões no sensor revestido com o $MOF-[MgPc-(NHTs)_4]$ (pH 5,95).	139
Figura 120: Retas de calibração dos 3 aniões no sensor revestido com a $CuPc-(tBu)_4$ (pH 7,6). ...	140
Figura 121: Retas de calibração dos 3 aniões no sensor revestido com a Hexa-(EtNHiProp) ₆ (pH 7,6).	140
Figura 122: Retas de calibração dos 3 aniões no sensor revestido com o $MOF-[MgPc-(NHTs)_4]$ (pH 7,6).	141
Figura 123: Retas de calibração dos 3 aniões no sensor revestido com a $CuPc-(tBu)_4$ (pH 9,5). ...	142
Figura 124: Retas de calibração dos 3 aniões no sensor revestido com a Hexa-(EtNHiProp) ₆ (pH 9,5).	142
Figura 125: Retas de calibração dos 3 aniões no sensor revestido com o $MOF-[MgPc-(NHTs)_4]$ (pH 9,5).	143
Figura 126: Retas de calibração dos 3 aniões no sensor revestido com a $CuPc-(tBu)_4$ (pH 5,52)..	144
Figura 127: Retas de calibração dos 3 aniões no sensor revestido com a Hexa-(EtNHiProp) ₆ (pH 5,52).	144
Figura 128: Retas de calibração dos 3 aniões no sensor revestido com o $[MOF-(MgPc-NHTs)_4]$ (pH 5,52).	145

Índice de tabelas

Tabela 1: Quantidade de revestimento usada nos sensores (número de moles e variação de frequência produzida- Δf_{rev}).	62
Tabela 2: Sensibilidade dos compostos estudados com os aniões (concentração do anião em mg/L).	78
Tabela 3: Constantes de adsorção a 22° C das hexafirinas com diferentes aniões em solução aquosa.	90
Tabela 4: Constantes de adsorção a 22° C das ftalocianinas com diferentes aniões em solução aquosa.	90
Tabela 5: Coeficientes de seletividade de dois sensores revestidos com a Hexa.	112
Tabela 6: Coeficientes de seletividade de dois sensores revestidos com a Hexa-(EtNHTs) ₆	112
Tabela 7: Coeficientes de seletividade de dois sensores revestidos com a Hexa-(EtNHiProp) ₆	112
Tabela 8: Seletividade dos compostos estudados com os diversos aniões.	113
Tabela 9: Comparação das seletividades da MgPc-(NHTs) ₄ com e sem membrana e do MOF.	116
Tabela 10: Teores dos aniões constantes do rótulo das garrafas e obtidos experimentalmente pela língua eletrónica e por cromatografia iónica (C) ou volumetria (V).	119
Tabela 11: Quadro resumo da análise de variância a 3 factores, para as 4 amostras (ANOVA Layout SPSS).	120
Tabela 12: Quadro resumo da análise de variância a 3 factores, para 3 amostras (ANOVA Layout SPSS).	121
Tabela 13: Decréscimos de frequência registados nas medições das amostras de águas.	145

1. INTRODUÇÃO GERAL

1.1. Introdução

Os aniões desempenham um papel crucial na nossa vida. Os aniões são usados em medicamentos, aditivos alimentares, fertilizantes agrícolas e em processos industriais. Devido ao uso excessivo são suscetíveis de se tornarem poluentes nocivos à vida humana e ao meio ambiente. O consumo de águas minerais engarrafadas tem também registado um aumento significativo, e com este vem a preocupação pelo teor de alguns dos aniões que aparecem na sua composição. A composição destas águas minerais varia em função das condições climatéricas, das estações do ano, das rochas e terrenos pelos quais a mesma passou enquanto se infiltrava no solo e daí a necessidade do controlo regular da qualidade deste recurso natural. O Diário da República Portuguesa, 1ª série-Nº 164-27 de Agosto de 2007, Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto, especifica os parâmetros para o controlo da qualidade da água destinada ao consumo humano, para um número de aniões inorgânicos comuns incluindo o fluoreto, fosfato, brometo, sulfato, cloreto, nitrato e nitrito com vista a minimizar potenciais efeitos nocivos sobre a saúde decorrente da ingestão desses aniões em águas minerais. Por exemplo altos níveis de fluoreto podem causar a fluorose dental e óssea [1]. Os outros aniões comuns tais como o cloreto, sulfato e hidrogenocarbonato são apenas parâmetros indicadores do sabor, odor e cor e é comum encontrar estes aniões em níveis elevados nas águas minerais comercializadas para o consumo humano.

Dada a importância dos aniões justifica-se a necessidade de desenvolver novos métodos para o reconhecimento e quantificação dos mesmos, altamente sensíveis, seletivos, rápidos, de baixo custo, versáteis, de preferência com resposta linear à concentração, e passíveis de ser usados *in situ*.

Embora haja consideráveis esforços para o desenvolvimento de sensores químicos para aniões, a deteção direta dos mesmos em solução aquosa ainda é um desafio, devido às suas propriedades intrínsecas. O aspeto mais problemático na deteção dos aniões em soluções aquosas advém do facto dos aniões serem geralmente maiores do que os catiões com a mesma carga absoluta e por isso necessitarem de recetores macrocíclicos com o local de ligação muito maior. Para além disso, os aniões estão mais sujeitos à solvatação do

que os catiões. [2]. Em solventes orgânicos não é tão difícil capturar e detetar aniões porque a energia de solvatação é relativamente pequena. Uma vez que em solução aquosa se torna muito difícil reconhecer os aniões, devido à sua forte hidratação, e dado que no meio ambiente a maior parte dos aniões se encontram dissolvidos em água, a sua deteção é particularmente difícil em amostras ambientais [3]. Estas dificuldades, aliadas à gama estreita de pH em que a espécie predominante é a da forma ionizada, e ainda à variedade de formas geométricas do anião [4], justificam a existência do pequeno número de moléculas hospedeiras que possam interagir seletivamente e reversivelmente com os aniões. Uma outra dificuldade advém do facto dos solventes polares, como a água, poderem competir com os aniões pelos sítios de ligação da molécula hospedeira. No caso de interações em solventes orgânicos esta dificuldade é superada pela utilização de moléculas recetoras que aproveitam o mecanismo de desprotonação, em vez de um mecanismo de ligação por pontes de hidrogénio que predomina em soluções aquosas [5]. Estas são as principais razões pelas quais o desenvolvimento dos sensores químicos para os aniões em meio aquoso é considerado bastante complicado. Em contraste, estão comercialmente disponíveis moléculas altamente seletivas que permitem o desenvolvimento de uma grande variedade de sensores para catiões [6,7,8].

Este trabalho pretende dar uma contribuição no desenvolvimento de novos sensores químicos para espécies aniónicas em solução aquosa. Para o efeito foram testados alguns compostos promissores, que têm por base macrociclos pirrólicos, tendo sido avaliados compostos com diversas alterações estruturais. Estas modificações estruturais incluíram a incorporação de centros metálicos e/ou de diversos grupos funcionais, alguns com características ácidas, com diferentes geometrias e em número variável.

A presente tese é composta por 6 capítulos: no primeiro capítulo, referente à introdução, é apresentada uma breve discussão sobre os métodos de análise dos aniões, seguida por uma descrição sobre a problemática das moléculas para o reconhecimento e quantificação dos aniões no desenvolvimento de sensores químicos e por fim é apresentado o estado-de-arte do desenvolvimento de sensores químicos para aniões e da utilização de compostos pirrólicos e redes metalo-orgânicas como camadas de reconhecimento e

quantificação dos aniões. No segundo capítulo é feita uma introdução aos sensores químicos, focando principalmente os sensores químicos de massa e óticos. No terceiro capítulo é feita uma breve descrição dos macrociclos pirrólicos e da rede metalo-orgânica usados nesta tese como moléculas de reconhecimento de aniões. No quarto capítulo, referente à parte experimental, são descritos os materiais, métodos e arranjos experimentais usados nesta tese. No quinto capítulo são apresentados e discutidos os resultados da parte experimental, que incluem a reatividade, seletividade dos compostos e por fim a determinação simultânea dos iões cloreto, sulfato e hidrogenocarbonato na análise de amostras de águas minerais engarrafadas, por uma língua eletrónica que incorpora os sensores desenvolvidos. No último capítulo são apresentadas as conclusões tiradas sobre todo o trabalho realizado.

1.2. Métodos para a determinação dos aniões: vantagens e desvantagens

Os aniões de interesse dependem da finalidade da análise, mas o fluoreto, cloreto, brometo, iodeto, acetato, nitrato, sulfato, fosfato e hidrogenocarbonato são os mais comuns para as águas naturais. Existem diversos métodos para a análise destes aniões. De entre eles destacam-se os métodos volumétricos, gravimétricos, colorimétricos, potenciométricos e a cromatografia iónica com detetor de condutividade. Por exemplo, o cloreto pode ser determinado por titulação com nitrato de prata utilizando o indicador cromato, o ião hidrogenocarbonato por titulação com o ácido clorídrico utilizando o alaranjado de metilo como indicador e o sulfato gravimetricamente após precipitação na forma de sulfato de bário [9]. No entanto, a cromatografia iónica é a técnica mais atraente tornando-se imbatível pela capacidade de analisar vários iões simultaneamente. Contudo, é cara e não resolve todos os problemas. Frequentemente são obtidos resultados errados quando as amostras têm concentrações muito elevadas de sais e o pré-tratamento da amostra pode ser necessário para evitar problemas de co-eluição [9-12].

Estas técnicas bem estabelecidas como métodos de análise de aniões geralmente conseguem a precisão e a exatidão exigidas para as aplicações comuns. Parece assim que não são necessários novos métodos para determinar aniões, mas, na verdade, todos os que

foram mencionados têm inconvenientes. Estes métodos são demorados e requerem elevados volumes de reagentes e amostra, ou usam instrumentos volumosos, caros e exigem técnicos qualificados para a sua operação. Apesar das metodologias gravimétricas não necessitarem de equipamentos caros, e a precisão ser normalmente aceitável, geralmente melhor do que a obtida com metodologias volumétricas, elas são muito demoradas e as quantidades dos constituintes presentes na amostra não podem ser muito pequenas [9,11]. A determinação de aniões em concentrações muito baixas exige outras técnicas, como por exemplo métodos colorimétricos. Estes métodos são muito atraentes, embora seja necessário ter especial cuidado com as interferências na presença de altas concentrações de iões [9].

Os elétrodos seletivos são técnicas potenciométricas bem-sucedidas embora não existam para todos os aniões. Requerem em certos casos o ajustamento do pH a um valor constante. É necessário ajustar a força iónica a um valor alto e constante e, por vezes, adicionar um complexante para mascarar outros aniões [9-12].

Os sensores químicos representam uma boa alternativa em relação aos métodos tradicionais utilizados na área ambiental, graças às suas características, tais como baixo custo e consumo limitado de amostra e reagentes, e, principalmente, a possibilidade de desenvolver sistemas automatizados. Existe uma necessidade de desenvolver sensores químicos seletivos para aniões que, sem sacrificar a qualidade analítica dos resultados, podem tornar a análise mais barata, simples de realizar, aumentar a portabilidade, permitindo medições *in situ* e em tempo real. Para algumas amostras, como por exemplo análise de aniões na saliva [13], os sensores químicos devem ser capazes de analisar volumes muito pequenos de amostras. Às vezes, eles também precisam de ser suficientemente pequenos para as medições *in vivo*, ou para transmitir com perdas mínimas do sinal através de grandes distâncias, a fim de permitir a análise em ambientes hostis, afastados do operador humano.

1.3. Problemática dos recetores químicos para ânions

A molécula de reconhecimento ou recetora é a componente chave no desenvolvimento de sensores químicos responsável pela sensibilidade, seletividade iónica e pode também determinar a estabilidade, o tempo da análise e de vida útil do dispositivo final. A molécula recetora é um composto orgânico ou organometálico que pode seletivamente e reversivelmente ligar-se, covalentemente ou coordenar através do metal central, com um determinado ião e capaz de transportar o ião do meio aquoso para a fase orgânica da membrana. As características físico-químicas mais importantes que uma molécula de reconhecimento iónico deve obedecer são: coordenar seletivamente e reversivelmente com o analito, ser estável tanto na fase orgânica da membrana assim como em contacto com o meio aquoso, ter lipofilicidade elevada de modo a que a taxa de lixiviação seja mínima [14]. As primeiras publicações sobre moléculas recetoras de catiões e as primeiras publicações sobre recetores de ânions apareceram quase ao mesmo tempo. Em 1967, Pedersen [15] relatou a complexação de catiões metálicos por poliéteres cíclicos e em 1968 Park e Simmons [16] descreveram o primeiro recetor sintético para ânions inorgânicos (cloreto, brometo e iodeto). A maioria dos sensores químicos descritos na literatura para ânions (na maioria elétrodos seletivos) é baseada em trocas aniónicas lipofílicas, sendo muito usados os sais de amónio quaternário. Os coeficientes de seletividade desses elétrodos de membrana estão relacionados com a capacidade de partição do anião da fase aquosa para a fase orgânica. Esses elétrodos trocadores de ânions são reconhecidos por apresentarem um padrão de seletividade de acordo com a série de Hofmeister [3,14,17]:



Existem alguns trabalhos em que são utilizados, como recetores para ânions, moléculas sintéticas que não exibem um padrão de seletividade de Hofmeister. As moléculas que se encontram com maior frequência na literatura são: amidas, ureia/tioureas, triazóis, imidazóis, pirróis, indóis, piridinas, calix[n]arenos e ácidos de Lewis [18-22]. A ligação destas moléculas recetoras com o anião baseia-se geralmente na interação do anião com grupos capazes de formar pontes de hidrogénio (exemplo: $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$, $-\text{OH}$, $-\text{C}(\text{O})\text{NHR}$),

interações com grupos dos ácidos de Lewis e, em alguns casos, coordenação do anião com um ião metálico central [18-22].

Nos últimos anos alguns autores têm feito esforços com vista a desenvolver sensores químicos para aniões utilizando macrociclos pirrólicos. Dos poucos trabalhos encontrados na literatura destaca-se o trabalho de Badr et al. [23] onde é descrito um sensor ótico para a determinação do ião fluoreto na água potável, utilizando uma porfirina como camada de reconhecimento e quantificação. Apesar de se ter conseguido uma seletividade notável para o ião fluoreto, a sensibilidade deste sensor é muito afetada pela interferência do ião hidróxido, sendo necessária a utilização de um tampão de pH baixo (3,6) para atingir baixos limites de deteção. Outros autores como Kang et al. [24], Zhang et al. [25], Meyerhoff [26] e Malinowska et al. [27], até conseguiram desenvolver um sensor químico para o ião fluoreto a partir de uma porfirina, mas não conseguiram fazer uma aplicação prática do sensor em amostras reais. Problemas de interferências e da sensibilidade demasiadamente baixa limitaram as suas aplicações práticas.

Apesar dos esforços atuais, o desempenho dos recetores para aniões ainda está longe do desejável, por razões que variam desde a reversibilidade incompleta, perda de sensibilidade ao longo do tempo, limite de deteção maior do que o necessário para a aplicação em questão, decomposição, fotodegradação ou ainda lixiviação da camada de reconhecimento. Ainda há um longo caminho a percorrer na busca de recetores para aniões, sendo de realçar a falta de sensores para iões sulfato e fosfato. Esta lacuna pode dever-se à dificuldade de encontrar recetores para aniões di e trivalentes. A determinação de iões sulfato pelos sensores disponíveis comercialmente é indireta.

2. SENSORES QUÍMICOS

2.1. Sensor químico: definição, caracterização e classificação

Segundo Wolfbeis [28], sensores químicos são dispositivos de pequenas dimensões que compreendem um elemento de reconhecimento, um elemento transdutor e um processador de sinal e que são capazes de continuamente e reversivelmente medir de forma direta a concentração de uma espécie química.

Um sensor químico é constituído por duas partes principais e integradas: O recetor, elemento de reconhecimento que interage com o analito e o transdutor que converte a informação química (exemplo concentração de um analito) num sinal analiticamente útil (exemplo frequência), sendo assim possível detetar e quantificar um analito [28-30]. O princípio geral de construção de um sensor químico é ilustrado pela figura 1 (onde os triângulos, quadrados e estrelas são componentes da amostra).

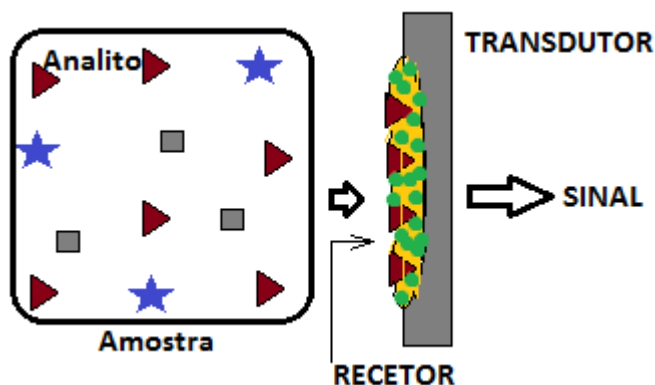


Figura 1: Representação esquemática geral de construção de um sensor químico.

O recetor é a parte mais importante do sensor uma vez que define a sua seletividade, pois nele ocorrem os processos de reconhecimento molecular ou iónico. A superfície do recetor pode ser coberta por uma camada adicional, por exemplo, uma membrana que atua como elemento protetor para melhorar a sensibilidade, seletividade, a aderência, o tempo de vida ou ainda para prevenir o acesso de substâncias interferentes. O reconhecimento do analito pode dar-se na superfície do sensor ou em alternativa, dentro do material. Entre os processos de interação, os mais importantes para sensores químicos são adsorção, troca

iônica e a extração líquido-líquido (equilíbrio de partição). Estes fenômenos ocorrem primeiramente na interface entre o analito e a superfície do recetor. A informação química, que pode ter origem numa interação química da substância a analisar ou numa propriedade física do sistema investigado, é transformada pelo transdutor numa forma de energia mensurável [28-30].

Como os sensores químicos são utilizados tanto para a identificação como para a quantificação, eles devem ser sensíveis e seletivos à substância em estudo ou a uma mistura de espécies químicas. Outra característica importante é que o sensor deve responder de forma reversível às mudanças de concentração da amostra no decurso da medição. Os primeiros passos a seguir no desenvolvimento de um sensor químico passam pela determinação dos seguintes parâmetros: sensibilidade, limite de detecção, zona linear, seletividade, tempo de resposta, estabilidade e tempo de vida [28-30].

Os sensores químicos podem ser agrupados quanto aos mecanismos de transdução, em quatro categorias gerais: sensores eletroquímicos, sensores de massa, sensores óticos e sensores térmicos [28-32]. Sensores eletroquímicos (amperométricos e potenciométricos) baseiam-se no efeito de interação eletroquímica à superfície do eléctrodo, ou seja, na medida do potencial ou corrente elétrica que se gera entre diferentes eléctrodos na presença do analito. Este efeito pode ser estimulado eletricamente ou resultar de uma perturbação espontânea. Sensores de massa baseados em cristais piezoelétricos de quartzo, ou microbalanças de cristais de quartzo (QCM), são constituídos por um filme do composto hospedeiro onde ocorre a interação com o analito e por um transdutor que transforma uma variação de massa em uma variação de uma propriedade elétrica, neste caso, em uma variação de frequência. Sensores óticos baseiam-se na medição das propriedades óticas resultantes de interações do recetor com o analito. Em sensores óticos são feitas medições espectroscópicas associadas com a interação química. A absorvência, a reflectância e a fluorescência são as medições mais usadas em diferentes tipos de sensores óticos. Sensores térmicos baseiam-se na medida do calor (produzido ou absorvido) envolvido numa reação química específica, na qual participa a espécie estudada [28-32].

Na secção seguinte são descritos os sensores de massa e óticos por serem destes tipos os sensores desenvolvidos neste trabalho de tese.

2.2. Sensores de massa baseados em cristais piezoelétricos de quartzo

Quando uma interação química, entre o analito e a molécula de reconhecimento, ocorre numa superfície, não envolve apenas variação de calor ou cor, mas na maioria dos casos também uma variação de massa. Essa mudança de massa é, geralmente muito pequena, mas se for usado um método muito sensível, essa massa pode ser detetada e relacionada com a quantidade do analito que interagiu com a superfície da camada de reconhecimento. A microbalança de cristal de quartzo (QCM) é um exemplo de um detetor de massa extremamente sensível às mudanças de massa, cujo princípio é baseado no efeito piezoelétrico. O cristal de quartzo que funciona como um transdutor transforma essa variação de massa numa variação de frequência de vibração de um cristal piezoelétrico, neste caso de quartzo [29,30]. A piezoelectricidade é definida como a capacidade que certos materiais, como os cristais de quartzo, têm de desenvolver entre as superfícies deformadas uma diferença de potencial proporcional à pressão mecânica externa aplicada. Este efeito piezoelétrico apenas é encontrado em materiais sem centro de simetria [32]. Os cristais que exibem este efeito são chamados cristais piezoelétricos. Em situações práticas do sensor piezoelétrico, a aplicação de uma diferença de potencial alterna no cristal causa oscilações mecânicas no cristal na frequência natural de ressonância [29-33]. A frequência de ressonância é dependente das dimensões físicas do cristal e irá ser alterada, se um material for depositado sobre a superfície. O quartzo usado nos sensores piezoelétricos está normalmente na forma de discos de diâmetro compreendido entre 10 a 15 mm e com cerca de 0,2 mm de espessura. Eléttodos de metal, usualmente de ouro, com terminais conectados são depositados na superfície do disco, como se mostra na figura 2. Os cristais podem apresentar diferentes tratamentos superficiais, e os mais comuns são os polidos opticamente ou os rugosos. O quartzo alfa (α -SiO₂) é o cristal piezoelétrico mais utilizado devido às suas características: insolúvel em água, inerte e a sua resistência térmica vai até 579 °C sem perda das suas propriedades piezoelétricas. Além disso, ele apresenta um

excelente fator de qualidade (Q) que representa a razão entre as energias armazenada e perdida por ciclo durante a oscilação e garante a estabilidade da frequência [31-35].

Baseando-se no facto de que a variação da massa na superfície do cristal provoca uma variação na frequência de vibração, Sauerbrey demonstrou que essa variação de frequência é linearmente proporcional à massa depositada e que para um cristal piezoelétrico de quartzo (Q) pode ser expressa pela equação 1 seguinte:

$$\Delta F_Q = -2,26 \times 10^{-6} \times F_Q \times \frac{\Delta m}{A} \quad \text{equação (1)}$$

Onde: ΔF_Q é a variação de frequência observada decorrente da variação da massa em Hz, F_Q é a frequência de oscilação do cristal de quartzo em Hz, Δm a variação da massa depositada em g, A é a área da superfície ativa do cristal em cm^2 .

Sauerbrey demonstrou que a frequência de ressonância diminuía à medida que se adicionava massa à superfície do sensor, porque a distância percorrida pela onda acústica, desde uma face do sensor até à outra aumentava devido ao aumento da espessura adicionada. Sauerbrey considerou que o filme depositado possuía as mesmas propriedades acústicas que o quartzo e que se tratava de um filme fino, rígido e uniformemente distribuído [31-36]. A figura 2 mostra um desenho esquemático de um sensor piezoelétrico.

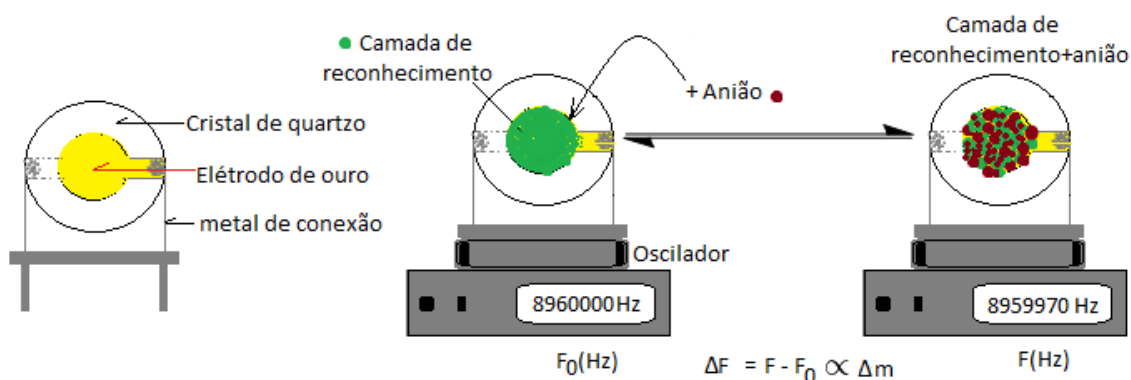


Figura 2: Desenho esquemático de um cristal de quartzo e de um sensor piezoelétrico.

Para além da massa depositada sobre o eléctrodo, muitos outros fatores podem influenciar a frequência de vibração do cristal, como os apertos mecânicos, quando acoplado a uma

célula, como a viscosidade e a densidade do líquido em contacto com o mesmo e outros parâmetros [34-40] como a estrutura da interface sólido/solução, condutividade e temperatura. Se é possível calibrar o sensor antes da avaliação da concentração do analito na amostra, já a previsão da quantidade de composto de reconhecimento aplicado na superfície do cristal terá que ser conseguida aplicando a equação de Sauerbrey, assumindo a uniformidade do filme sobre o cristal e a rigidez do mesmo.

2.3. Sensores óticos

Sensor em fibra ótica é um sensor químico baseado nas medições de uma propriedade ótica (como luminescência, absorvência, emissão, reflectância, fluorescência, etc.) resultantes da interação do analito com uma camada de deteção e reconhecimento. O sensor ótico é basicamente constituído por uma fonte de luz, fibras óticas, célula ótica e um detetor, como se ilustra no esquema da figura 3 seguinte.

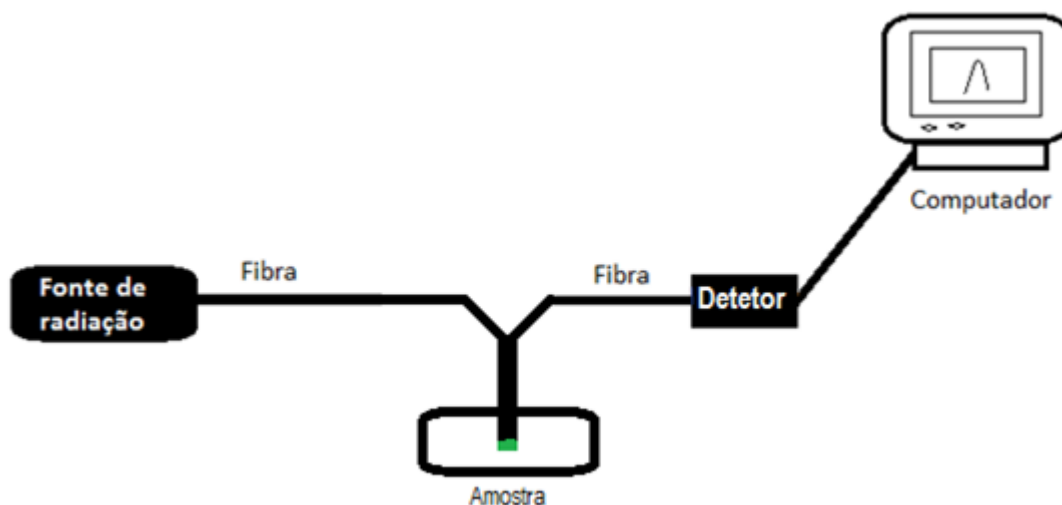


Figura 3: Desenho esquemático de um sensor ótico com a ponta da fibra ótica revestida com um composto de reconhecimento.

A luz proveniente da fonte é conduzida por uma fibra ótica e incide sobre a amostra, sendo recolhida na mesma ou noutra fibra e dirigida para o detetor onde o sinal é processado e visualizado num computador. As fibras óticas podem ser de modo único (monomodo) e de modo múltiplo (multimodo), figura 4.

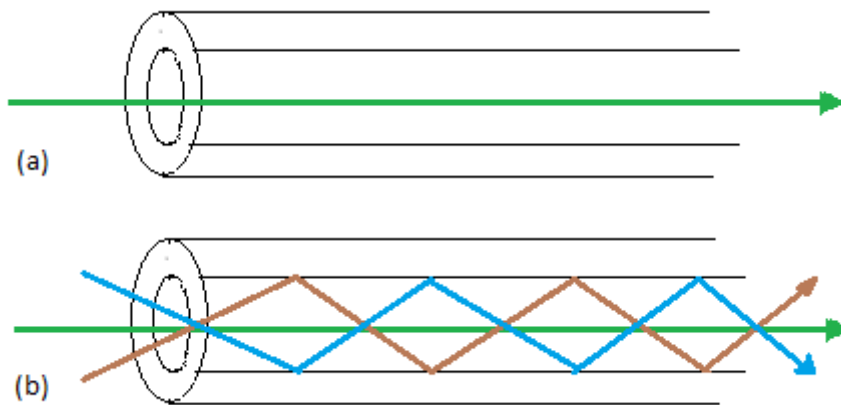


Figura 4: Representação esquemática de uma fibra ótica monomodo (a) e multimodo (b).

Na fibra ótica monomodo, a luz possui apenas um modo de propagação, ou seja, a luz percorre o interior do núcleo por apenas um caminho, enquanto na fibra multimodo a luz percorre vários caminhos. A fibra monomodo é utilizada para atingir maiores distâncias e oferece uma largura de banda superior à da fibra multimodo, por ter menor dispersão do sinal. A fibra ótica é um material polimérico, de vidro, ou de sílica pura com capacidade de transmitir luz. A figura 5 abaixo representa a estrutura comum de uma fibra ótica.



Figura 5: Estrutura de uma fibra ótica (adaptado de: www.tecmundo.com.br /imagens dia 13 de Julho de 2015).

Uma fibra ótica é basicamente constituída por proteção externa plástica geralmente PVC, fibra de fortalecimento, revestimento interno “coating”, camada de refração ou bainha “cladding” e núcleo “core” onde ocorre a transmissão da luz.

Têm sido feitos esforços consideráveis para desenvolver sensores óticos principalmente por causa de algumas vantagens que eles oferecem em relação a outros tipos de sensores. Os sensores em fibra ótica não requerem um sinal de referência externo contrariamente aos sensores eletroquímicos, onde a diferença de potencial entre um elétrodo indicador e

um eletrodo de referência é medida. Os sensores óticos não apresentam um risco para o ser humano, uma vez que não existem correntes elétricas, porque o sinal primário é ótico. Os sensores óticos são ainda imunes à interferência direta dos campos magnéticos. Para além da versatilidade dos sensores óticos, que permite desenvolver dispositivos pequenos, com possibilidade de deteção a longas distâncias e em ambientes hostis e não acessíveis aos operadores humanos, será ainda possível, em alguns casos, a monitorização simultânea de vários analitos [28,41].

Não obstante as significativas vantagens sobre outros tipos de sensores, os sensores óticos apresentam vários problemas: a luz externa pode interferir com a medição ótica e, por isso, devem isolar-se óticamente do ambiente externo; problemas de fotodegradação e lixiviação da camada de deteção e reconhecimento são comuns, limitando assim a estabilidade e o tempo de vida do sensor ótico. Os acessórios comercialmente disponíveis do sistema ótico ainda não são os ideais, por exemplo a durabilidade e estabilidade da fonte, a falta de fonte de luz muito intensa, em particular para determinados comprimentos de onda, etc. [28,41].

3. COMPOSTOS DE RECONHECIMENTO

3.1. Compostos de reconhecimento para aniões testados neste trabalho

No trabalho anterior [42], foram testados alguns calix[4]pirróis na construção de um sensor para determinar o ião fluoreto. Conseguiu-se quantificar com sucesso o ião fluoreto na análise de um fármaco para o tratamento da cárie dentária com o meso-octametilcalix[4]pirrol como composto de reconhecimento [22]. No entanto, o sensor apresentava algumas fragilidades, relacionadas com a gradual perda de sensibilidade ao longo do tempo e à fraca aderência do composto quando sujeito a ciclos de adsorção do anião e desorção do mesmo. A alteração da geometria dos calix[4]pirróis com a entrada do anião, pode estar na origem dos problemas detetados. O calix[4]pirrol pode adotar quatro conformações, alternando, no estado sólido, entre a conformação alternada 1,2 na ausência do anião, e a conformação em cone na interação com o anião [43,44]. Assim, optou-se por procurar outros compostos pirrólicos, com geometrias mais estáveis, tendo-se ainda procurado aumentar a seletividade de um dos aniões de interesse face aos restantes, por variação do metal central e ou dos grupos substituintes. Optou-se assim por porfirinas (Por), hexafirinas (Hex) e ftalocianinas (Pc) com diversos grupos substituintes. Numa tentativa de alterar a ordem da seletividade, incluiu-se no estudo uma rede metalo-orgânica, na língua inglesa “Metal-Organic Framework” (MOF). Para além da capacidade de complexar aniões e poderem ser usados em sensores de massa, as propriedades óticas destes compostos [45-48] por exemplo Hex e Pc, abrem a possibilidade de serem usados em sensores óticos. Seguidamente apresenta-se uma descrição geral destes compostos.

As porfirinas são compostos cíclicos aromáticos, constituídos por quatro anéis pirrólicos unidos entre si através de quatro pontes metínicas ($-CH=$), figura 6 [45].

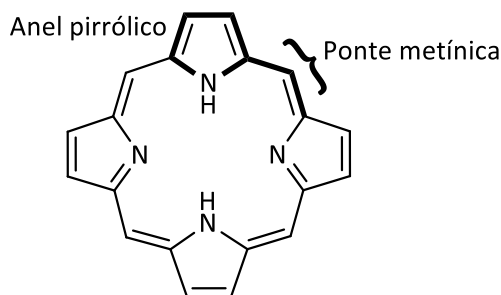


Figura 6: Estrutura de uma porfirina não substituída.

A densidade eletrônica altamente conjugada do anel da porfirina formada por 22 elétrons π , é responsável pela alta estabilidade térmica e pelas propriedades químicas e óticas singulares da porfirina [45]. Devido a estas características e versatilidade estrutural as porfirinas encontram várias aplicações na medicina, em catalisadores, em dispositivos eletrônicos, em fontes alternativas de energia, em semicondutores e mais recentemente em sensores químicos.

Na figura 7 estão representadas as estruturas das três porfirinas estudadas como compostos de reconhecimento em sensores químicos para detetar e quantificar os aniões em solução aquosa.

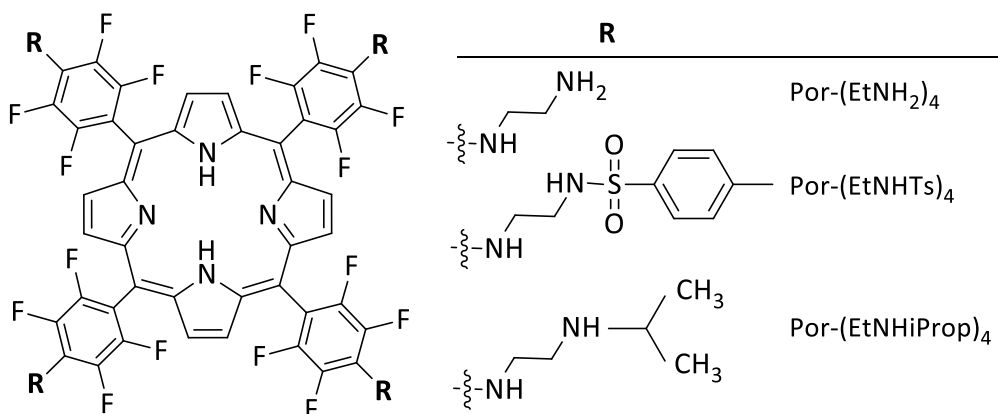


Figura 7: Estruturas das porfirinas estudadas.

Nesta tese será utilizada a nomenclatura, mais comum para compostos pirrólicos, proposta por Fisher, onde os carbonos ($-\text{CH}=\text{}$) das pontes metínicas entre os anéis pirrólicos são designados por posições *meso* e são identificados pelas letras gregas α , β , γ e δ . O prefixo *tetraquis* é utilizado para porfirinas com quatro substituintes iguais nas posições *meso* do

macrociclo [47,50,51]. Segundo esta nomenclatura os nomes das porfirinas estudadas são: *meso*-tetraquis[4-(2-aminoetilamino)-2,3,5,6-tetrafluorofenil]porfirina “Por-(EtNH₂)₄”, *meso*-tetraquis[4-(*N*-tosiletilenodiamina)-2,3,5,6-tetrafluorofenil]porfirina “Por-(EtNHTs)₄” e *meso*-tetraquis[4-(*N*-isopropiletilenodiamina)-2,3,5,6-tetrafluorofenil]porfirina “Por-(EtNHiProp)₄”, onde Ts = tosilo [50].

As hexafirinas são análogos sintéticos e expandidos das porfirinas. O macrociclo da hexafirina é constituído por seis anéis pirrólicos, figura 8. A hexafirina possui uma forma retangular plana e tem uma maior conjugação em relação às porfirinas. Esta extensa conjugação proporciona às hexafirinas propriedades óticas e eletroquímicas que permitem a sua utilização na medicina, na indústria de materiais e de tintas [51,52].

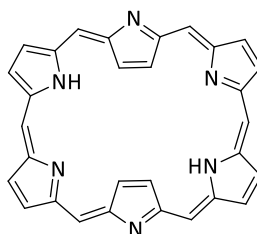


Figura 8: Estrutura dum hexafirina não substituída.

Na figura 9 estão representadas as estruturas das três hexafirinas estudadas como filmes de reconhecimento em sensores químicos para detetar e quantificar os ânions em solução aquosa.

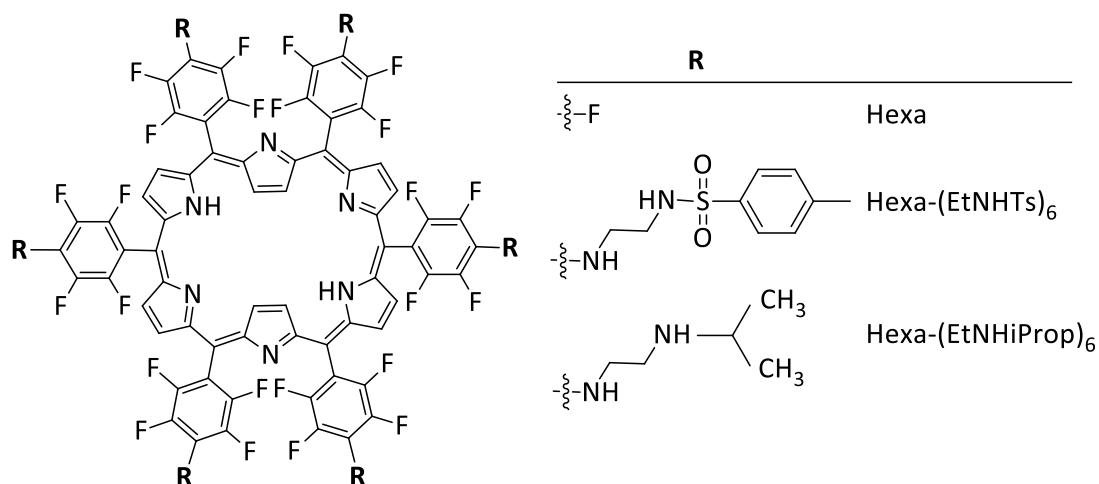


Figura 9: Estrutura das hexafirinas estudadas.

Os nomes destas hexafirinas são: *meso*-hexaquis(pentafluorofenil) [26]hexafirina (1.1.1.1.1.1) “Hexa”, *meso*-hexaquis[4-(*N*-tosiletilenodiamina)-2,3,5,6-tetrafluorofenil] [26]hexafirina (1.1.1.1.1.1) “Hexa-(EtNHTs)₆” e *meso*-hexaquis[4-(*N*-isopropiletilenodiamina)-2,3,5,6-tetrafluorofenil] [26]hexafirina (1.1.1.1.1.1) “Hexa-(EtNHiProp)₆” [53].

As ftalocianinas são compostos aromáticos constituídos por quatro anéis isoindólicos ligados entre si por átomos de azoto, cuja estrutura se pode ver na figura 10. O macrociclo da ftalocianina é constituído por um sistema π altamente conjugado com 18 eletrões π . Devido a esta conjugação, as transições eletrónicas ($\pi \rightarrow \pi^*$) encontram-se nas regiões do ultravioleta e visível podendo deste modo absorver luz e ainda transmitir esta energia para as moléculas vizinhas.

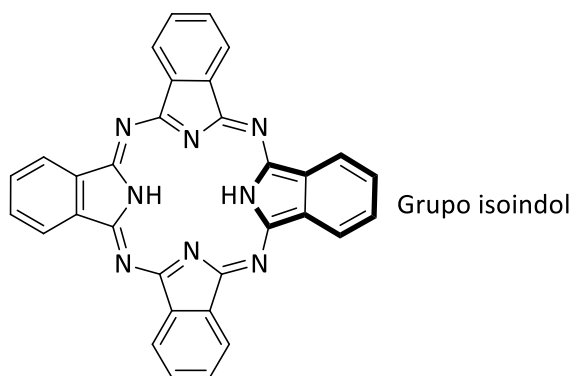


Figura 10: Estrutura da ftalocianina não substituída.

As ftalocianinas são os macrociclos tetra pirrólicos mais estudados devido à facilidade da sua preparação, à sua cor intensa, à não toxicidade, à sua atividade de redução e oxidação bem definida, à alta estabilidade térmica e química e à sua vasta gama de propriedades eletrónicas [45-48]. Estas propriedades proporcionam a utilização das ftalocianinas em diversas aplicações na medicina, em comunicações óticas, nos materiais semicondutores, na indústria de tintas e pigmentos e mais recentemente em sensores químicos.

O centro da ftalocianina, à semelhança das porfirinas e hexafirinas, pode coordenar com diferentes iões metálicos formando ftalocianinas metálicas (ver figuras 11 e 12). Uma ftalocianina com centro metálico é resultante da troca dos dois átomos de hidrogénio centrais do anel da ftalocianina por um catião metálico, formando complexos muito estáveis. A inserção destes iões metálicos (como o Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}) altera as propriedades de absorção, a solubilidade, podendo até provocar a distorção do macrociclo e afetar a planaridade da ftalocianina. O tamanho ou raio do catião influencia a conformação do anel e, conseqüentemente, a estabilidade da ftalocianina. Neste processo de inserção do metal, a simetria do anel da ftalocianina muda de D_{2h} na ftalocianina sem metal para D_{4h} na ftalocianina com metal [43-53].

As figuras 11 e 12 apresentam as estruturas das ftalocianinas (Pc) e das ftalocianinas com centros metálicos (MPc) estudadas como filmes de reconhecimento em sensores químicos para detetar e quantificar os aniões em solução aquosa. Na figura 11 são apresentadas as estruturas das ftalocianinas tetra substituídas, nomeadamente: 2,9,16,23-tetra-terc-butil-29H,31H-ftalocianina "Pc-(tBu)₄"; 2,9,16,23-tetra-terc-butil-29H,31H-ftalocianina de zinco (II) "ZnPc-(tBu)₄"; 2,9,16,23-tetra-terc-butil-29H,31H-ftalocianina de cobre (II) "CuPc-(tBu)₄"; 2,9,16,23-tetraquis-(N-tosil) ftalocianina "Pc-(NHTs)₄"; 2,9,16,23-tetraquis-(N-tosil) ftalocianina de níquel (II) "NiPc-(NHTs)₄"; 2,9,16,23-tetraquis-(N-tosil) ftalocianina de magnésio "MgPc-(NHTs)₄", 2,9,16,23-tetraquis-(N-tosil) ftalocianina de zinco (II) "ZnPc-(NHTs)₄" e 2,9,16,23-tetraquis-(N-tosil) ftalocianina de cobre (II) "CuPc-(NHTs)₄".

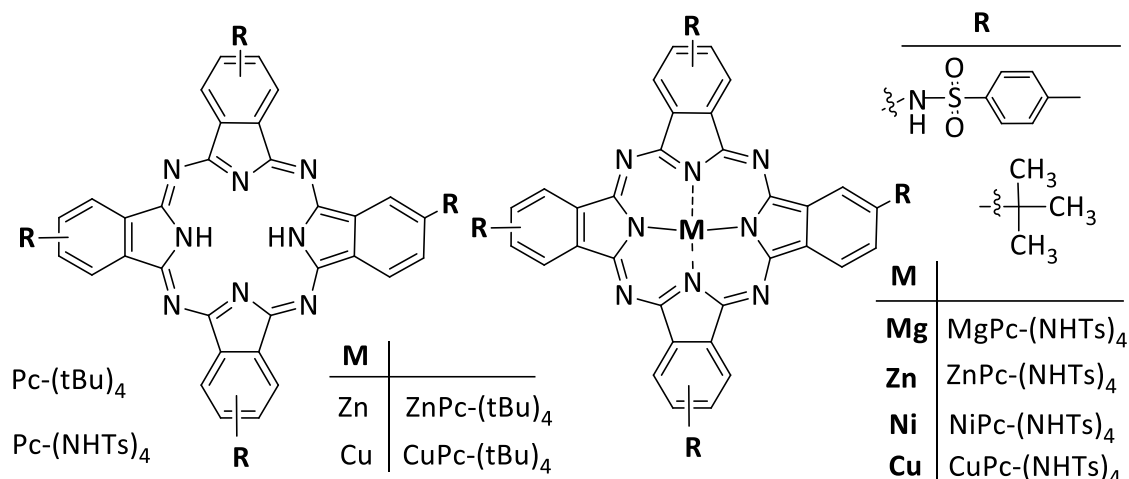


Figura 11: Estruturas das ftalocianinas tetrasubstituídas estudadas.

Na figura 12 estão representadas as estruturas das três ftalocianinas octa substituídas, nomeadamente: 2,3,9,10,16,17,23,24-octaquis-(N-tosil) ftalocianina “Pc(NHTs)₈”; 2,3,9,10,16,17,23,24-octaquis-(N-tosil) ftalocianina de níquel (II) “NiPc(NHTs)₈”; 2,3,9,10,16,17,23,24-octaquis-(N-tosil) ftalocianina de magnésio “MgPc(NHTs)₈” e 2,3,9,10,16,17,23,24-octaquis-(N-tosil) ftalocianina de zinco (II) “ZnPc(NHTs)₈”.

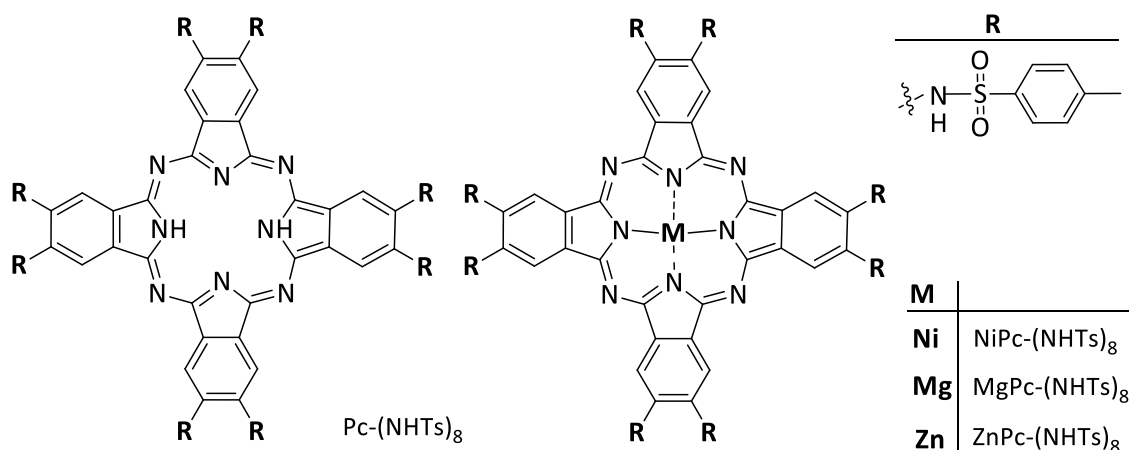


Figura 12: Estrutura das ftalocianinas octasubstituídas estudadas.

A conjugação do macrociclo das ftalocianinas é estendida por anéis benzênicos sobre quatro unidades pirrólicas resultando numa banda estreita e intensa na região visível do espectro de absorção entre 600 a 700 nm denominada Q. Esta banda Q é atribuída às transições π - π^* da HOMO (highest occupied molecular orbital) para a LUMO (lowest

unoccupied molecular orbital) do anel das ftalocianinas. Outra banda larga menos intensa denominada banda B ou Soret é observada perto da região do ultravioleta entre 300 a 400 nm. A banda B é por via de regra pouco intensa, quando comparada com a banda Q. A banda Q é a responsável pela cor azul ou verde intensa destes compostos e apresenta uma grande sensibilidade em relação à agregação do composto, por isso é normal o aparecimento de bandas à sua volta pouco intensas correspondentes aos seus agregados (principalmente dímeros). Nas ftalocianinas sem metal, a divisão da banda Q em duas resulta da sua menor simetria (D_{2h}) em comparação com a das ftalocianinas com centro metálico (D_{4h}) [46-48].

Inclui-se ainda nesta descrição as redes metalo-orgânicas (MOFs) [54-60] que são materiais altamente cristalinos construídos a partir de íons metálicos e ligantes orgânicos, resultando em estruturas quimicamente e termicamente estáveis e de porosidade bem definida. As propriedades dos MOFs são fortemente dependentes do tamanho do poro e da natureza da superfície do poro (regularidade e uniformidade). Modificações na estrutura e no tamanho do poro do MOF permitem apenas a passagem de moléculas com formatos específicos, tornando-os mais seletivos. Estas características: alta porosidade, alta estabilidade térmica e funcionalidade química ajustável, proporcionam várias aplicações aos MOFs, desde o armazenamento, purificação e separação de gases e ultimamente em sensores químicos. O composto de partida para a síntese do MOF utilizado nesta tese foi a 2,9,16,23-tetraquis-(N-tosil) ftalocianina de magnésio “MgPc-(NHTs)₄” representada na figura 11 e o metal de ligação foi o cobre (II). A designação deste MOF será MOF-[MgPc-(NHTs)₄].

3.2. Importância da agregação nas propriedades dos macrociclos pirrólicos

As ftalocianinas, porfirinas, hexafirinas tendem a formar agregados, quer em solução, mesmo em concentrações muito baixas, ($\approx 10^{-5}$ M) [44], quer no estado sólido. A geometria molecular planar destes macrociclos pirrólicos admite interações π - π significativas entre moléculas facilitando deste modo a associação das moléculas em dímeros, trímeros etc. Os agrupamentos mais comumente encontrados são conhecidos por empilhamento π , em

que dois ou mais anéis planos se sobrepõem formando colunas quase cilíndricas. Esta construção permite a deslocalização dos eletrões ao longo das colunas devido à sobreposição das orbitais π . Para além das interações π - π , as pontes de hidrogénio, as interações eletrostáticas, interações hidrofóbicas e as forças de van der Waals contribuem igualmente para a auto agregação das porfirinas, hexafirinas e ftalocianinas. O grau e o tipo de agregação é dependente de fatores intrínsecos, como a presença ou não de átomos metálicos no centro do macrociclo, natureza e posição dos substituintes no anel (nas posições meso a agregação virá diminuída) e ainda da solubilidade no solvente utilizado, do pH, da força iónica da solução, da temperatura ou mesmo da natureza do próprio solvente. Assim, os solventes orgânicos reduzem consideravelmente a agregação em relação às soluções aquosas. A tendência de agregação intrínseca destes macrociclos é geralmente significativa, particularmente em meios polares, como a água. Esta agregação é ainda mais evidenciada no estado sólido [61-65].

A agregação altera as propriedades físicas e químicas do composto, o que levará seguramente a alterações na sua capacidade de coordenar ou interagir com os aniões.

A formação de espécies agregadas pode ser caracterizada por técnicas espectroscópicas. Nos espectros de absorção das ftalocianinas, porfirinas e hexafirinas a agregação altera o perfil do espectro, observando-se uma diminuição na intensidade de absorção na banda Q, um alargamento e surgimento de bandas oligoméricas, para além da elevação da linha de base [61-65]. Estratégias para impedir ou minimizar a formação de espécies agregadas passam pela inserção de metais no centro do macrociclo ou pela substituição periférica nas posições meso do anel do macrociclo pirrólico por grupos hidrofílicos volumosos.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Reagentes

Todos os sais utilizados neste trabalho, a seguir enumerados, eram de qualidade analítica (p.a) e foram previamente secos numa estufa [66]. As concentrações das soluções dos aniões preparadas a partir de sólidos que não eram padrões primários foram aferidas por determinação do Na^+ por espectrofotómetro de absorção atómica com atomização por chama.

Os reagentes utilizados neste trabalho foram os seguintes: acetato de sódio (CH_3COONa) Panreac 131633, cloreto de sódio (NaCl) Pronalab 7647, hidrogenofosfato de sódio (Na_2HPO_4) Panreac 141676, dihidrogenofosfato de sódio monohidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) Panreac 131965, fluoreto de sódio (NaF) Fluka 71522, hidróxido de sódio (NaOH) Panreac 131687, nitrato de sódio (NaNO_3) Fluka 71760, brometo de sódio (NaBr) Panreac 131646, sulfato de sódio (Na_2SO_4) Aldrich 12110088, hidrogenocarbonato de sódio (NaHCO_3) Merck 6323, acetato de benzilo ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$) Fluka 50475, policloreto de vinilo “PVC” ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$)_n de alto peso molecular Fluka 81392, ácido clorídrico (HCl) Riedel-de Haen 30721, tetraborato de sódio decahidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) Riedel-de Haen 31457.

As porfirinas, hexafirinas, ftalocianinas e a rede metalo-orgânica utilizadas nesta tese como moléculas de reconhecimento dos aniões (ver estruturas destes compostos no capítulo anterior), foram sintetizadas e fornecidas pelo grupo de investigadores J. Tomé, A. Farinha, J. Rodrigues e F. Figueira do Departamento de Química da Universidade de Aveiro. A 2,9,16,23-tetra-terc-butil-29H,31H ftalocianina de cobre (II) foi adquirida à Aldrich Chem. Co., código 39001-64-4. O solvente utilizado para estes compostos foi o tetrahidrofurano $\{(\text{CH}_2)_4\text{O}\}$ BDH Prolabo 12D040514.

As amostras de águas minerais analisadas foram adquiridas em estabelecimentos comerciais locais e eram das seguintes marcas: água S. Pellegrino lote L5177087024, água Valtorre lote L-01/06/13, água Saguaro lote 20512620 e água Chic Monchique lote LB153431711028. A figura 13 mostra uma fotografia das garrafas das águas minerais analisadas.



Figura 13: Amostras de água mineral analisadas nesta tese.

4.2. Materiais

Todo o material volumétrico de vidro utilizado era de classe A. Para as soluções de íão fluoreto usaram-se balões volumétricos de polietileno de 50 e 25 mL, que tiveram de ser calibrados por pesagem da água destilada, depois de cheios até à marca e usando a densidade da água à temperatura da mesma. O material usado foi primeiramente lavado com água da torneira e detergente e depois com água destilada.

O pH da água destilada bem como de todas as soluções padrão dos aniões foi ajustado e rigorosamente controlado, a fim de garantir que as espécies aniónicas em estudo se encontravam totalmente na sua forma ionizada. As soluções foram ajustadas ao pH desejado, com soluções de hidróxido de sódio e ácido fórmico utilizando um eléctrodo de pH da CRISON (pH & ion-meter GPL 22+).

4.3. Cristais piezoeléctricos e medição da frequência

Os cristais piezoeléctricos de quartzo utilizados nas experiências foram de 9 MHz, com eléctrodos de ouro, corte AT HC-6/U polidos da ICM-International Crystal Manufacturing Co, Inc. Nas experiências de desenvolvimento e caracterização de sensores, cada cristal foi conectado a um oscilador (ICM) e a frequência foi lida num frequencímetro Leader LDC-

823A. O frequencímetro estava ligado a um computador por um cabo GPIB e um programa construído em LabView permitiu o armazenamento dos dados.

Nas experiências onde se analisaram vários aniões em simultâneo, foi usada uma língua eletrónica com três sensores e as frequências dos mesmos foram adquiridas em simultâneo e armazenadas num PC, tendo sido usada para o efeito uma placa PXI-6608 da National Instruments, e um programa escrito em LabView para fazer as contagens.

4.4. Arranjos e procedimentos experimentais

4.4.1. Aplicação da camada de reconhecimento

4.4.1.1. Revestimento dos cristais de quartzo

Os cristais foram previamente lavados com água destilada e acetona. A frequência do cristal limpo e seco foi registada. O composto a aplicar sobre o cristal, porfirina, hexafirina ou ftalocianina, foi solubilizado em tetrahidrofurano. Devido à insolubilidade da rede metalo-orgânica (MOF), este composto foi incorporado numa membrana cuja composição foi a seguinte: 32 % de PVC de alto peso molecular, 3 % do [MOF-(MgPc-NHTs)₄] e 65 % de um plastificante (acetato de benzilo). Esta mistura foi dissolvida em THF.

Com ajuda de uma micropipeta colocou-se uma a duas gotas da solução do composto de revestimento sobre o cristal que em seguida foram espalhadas uniformemente pelo “Spin Coater” DELTA 10TT, figura 14, programado para manter uma rotação de 160 rpm durante 60 s. De forma a equilibrar o cristal ele foi introduzido numa caixa idealizada para o efeito. Especial atenção foi dedicada à obtenção de filmes uniformemente distribuídos.



Figura 14: Spin coater Delta 10TT, usado para aplicar o composto no cristal.

Revestiu-se apenas uma das faces do eléctrodo de ouro do cristal piezoelétrico de quartzo, aquela que ia estar em contacto com as soluções dos aniões, uma vez que a outra face permaneceu sempre em contacto com o ar. Por fim deixou-se o cristal revestido a secar protegido da luz durante 2 dias. Decorridos os dois dias, a nova frequência de vibração foi também medida e o cristal foi inserido numa célula de teflon. A diferença das frequências do cristal antes e depois do revestimento é proporcional à quantidade do revestimento aplicado, que foi calculada através da equação de Sauerbrey.

4.4.1.2. Revestimento de placas de vidro e fibras óticas de sílica

As placas de vidro começaram por ser desengorduradas. Uma gota da solução do composto em THF foi aplicada no centro da placa e espalhada por toda a superfície com ajuda do “Spin coater”. Após deposição deixou-se secar a lâmina durante 2 dias protegida da luz. A fibra foi revestida por imersão da ponta numa solução do composto.

4.4.2. Métodos e procedimentos para caracterização da superfície dos filmes

Para a caracterização da superfície dos filmes dos compostos depositados sobre os cristais piezoelétricos de quartzo foram usadas as técnicas de microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varrimento “Scanning Electron Microscopy” (SEM) e microscopia ótica. Nesta tese foi utilizado o microscópio de força atômica, Nanoscope IV MMAFM-2 da Veeco, equipado com um “cantilever” Nanosensors PPP-NCSTR, cuja ponta tem a forma de uma pirâmide de base poligonal com altura de 10-15 nm e raio de 10 nm no vértice e operando em modo de contacto intermitente (“tapping”). A microscopia de força atômica permitiu obter imagens topográficas da superfície do filme do composto depositado sobre o elétrodo de ouro do cristal piezoelétrico de quartzo. No modo “tapping” ou de contacto intermitente, o “cantilever” oscila perto ou na sua frequência de ressonância tocando suavemente a superfície da amostra [67-69].

As imagens SEM foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varrimento modelo VEGA 3 da TESCAN. Sobre os cristais revestidos com filmes da $\text{Por}-(\text{EtNHiProp})_4$ foi depositada uma película fina de carbono, a fim de tornar a superfície do filme da porfirina condutora, possibilitando desta forma o estudo por microscopia eletrônica. A deposição da película de carbono foi feita em alto vácuo com evaporador “Agar auto carbon coater” da Agar Scientific.

Foi também utilizada nesta tese o microscópio ótico Olympus BX41 equipado com uma câmara com detetor CCD “Charge Coupled Devices” (dispositivo de carga acoplado) e ampliação com objetivas de 100, 50 e 10 vezes, para a observação de imagens dos filmes em alta resolução.

Para permitir a visualização dos filmes dos compostos depositados sobre os cristais piezoelétricos, o círculo de quartzo teve que ser retirado dos contactos metálicos que o ligavam ao suporte.

4.4.3. Arranjo e procedimento usados na determinação das constantes de equilíbrio de adsorção

As microbalanças de cristais de quartzo permitiram investigar a cinética da adsorção/dessorção de moléculas adsorventes em filmes de reconhecimento de aniões [70]. Para tal um cristal piezoelétrico de quartzo foi inserido numa célula de teflon, acoplada na parte superior a um copo de vidro no qual foram adicionados 10,00 mL de água destilada. O copo de vidro possui uma camisa externa através da qual circula continuamente água a uma temperatura constante de 22,0 °C. A temperatura da água foi controlada por um banho termostático Grant Y28, com uma unidade de refrigeração JP selectta. A figura 15 ilustra o esquema experimental que foi construído e utilizado para a determinação das constantes de adsorção dos aniões às hexafirinas e ftalocianinas.

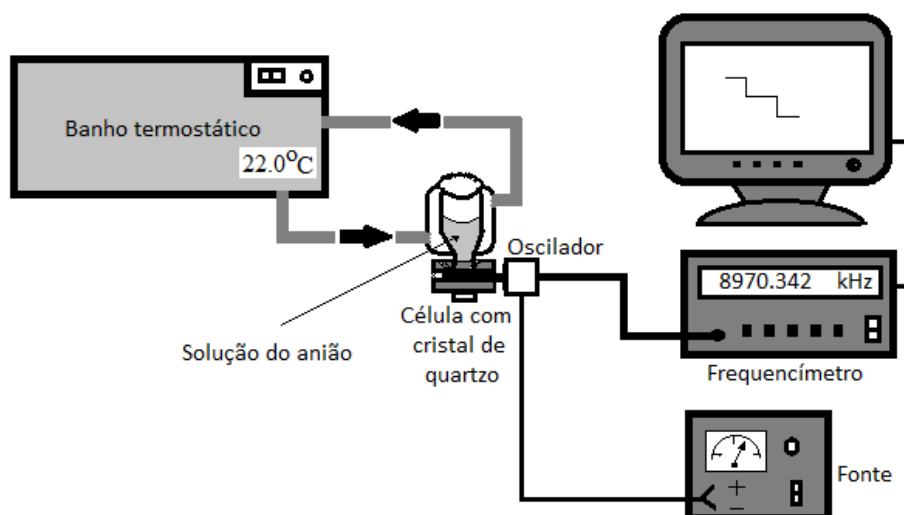


Figura 15: Desenho esquemático do arranjo experimental utilizado na determinação das constantes de adsorção.

No copo de vidro no qual foram adicionados 10,00 mL de água destilada foram adicionados, em sucessão, volumes conhecidos da solução mãe do anião em estudo, de concentração rigorosamente conhecida, tendo-se registado o volume adicionado e o decréscimo da frequência observado. O valor final da frequência registado em cada medição correspondia ao valor observado quando se atingia a estabilidade. O decréscimo de frequência medido era proporcional à massa do anião adsorvido no revestimento.

Aplicando o modelo das isotérmicas de adsorção de Langmuir calcularam-se as constantes de adsorção das hexafirinas e ftalocianinas com os aniões. Estas isotérmicas de adsorção descrevem as relações de equilíbrio entre a quantidade da espécie adsorvida e a quantidade remanescente na solução final [70-73]. O modelo linear de Langmuir para processos de adsorção monitorizados por um sensor de massa foi traduzido através da seguinte expressão:

$$\frac{1}{\Delta f_{\text{revestimento}}} = \frac{1}{K \frac{f_{\infty}}{\Delta f_{\text{revestimento}}}} \times \frac{1}{C_{\text{Aeq}}} + \frac{1}{f_{\infty}} \quad \text{equação (2)}$$

onde: C_{Aeq} é a concentração do anião (A) em estudo no equilíbrio, isto é, diferença entre a concentração do anião na célula e a concentração do anião adsorvida (obtida pela equação de Sauerbrey) em cada adição, Δf é o decréscimo de frequência medido devido às adições sucessivas de volumes conhecidos da solução mãe do anião em estudo e de concentração rigorosamente conhecida, f_{∞} o decréscimo da frequência correspondente à capacidade de saturação de adsorção do composto e $\Delta f_{\text{revestimento}}$ a diferença das frequências do cristal antes e depois do seu revestimento que é proporcional à quantidade do revestimento aplicado. Construindo o gráfico:

$$\frac{\Delta f_{\text{revestimento}} \times M_{\text{Anião}}}{\Delta f \times M_{\text{revestimento}}} \text{ vs. } \frac{1}{C_{\text{Aeq}}} \quad \text{equação (3)}$$

onde: $M_{\text{Anião}}$ é a massa molecular do anião e $M_{\text{revestimento}}$ é a massa molecular do revestimento.

A partir do declive (a) de cada reta obtida da isotérmica de Langmuir, o valor da constante de equilíbrio de adsorção (K) pode ser calculado pela expressão:

$$K = \frac{1}{a \times \frac{f_{\infty}}{\Delta f_{\text{revestimento}}}} \quad \text{equação (4)}$$

4.4.4. Sistema de injeção em fluxo e determinação da seletividade

Para o estudo da sensibilidade e determinação dos coeficientes de seletividade foram construídas as retas de calibração, utilizando o arranjo experimental da figura 15, já apresentado e de fluxo que se pode ver na Figura 16. O esquema do arranjo experimental para a técnica de análise por injeção em fluxo poderia ser utilizado caso se pretendesse analisar um anião com um único sensor seletivo. Neste sistema, que não exige o estabelecimento do equilíbrio químico durante as análises químicas, a água destilada flui continuamente ao longo da célula com o cristal piezoelétrico de quartzo a um caudal de 0,8 mL/min. A propulsão da água de arraste do sistema foi feita com a utilização de garrafas pressurizadas com azoto Alpagaz do ArLíquido. As alíquotas do padrão ou amostra são injetadas utilizando-se uma válvula de injeção com uma serpentina de 0,5 mL.

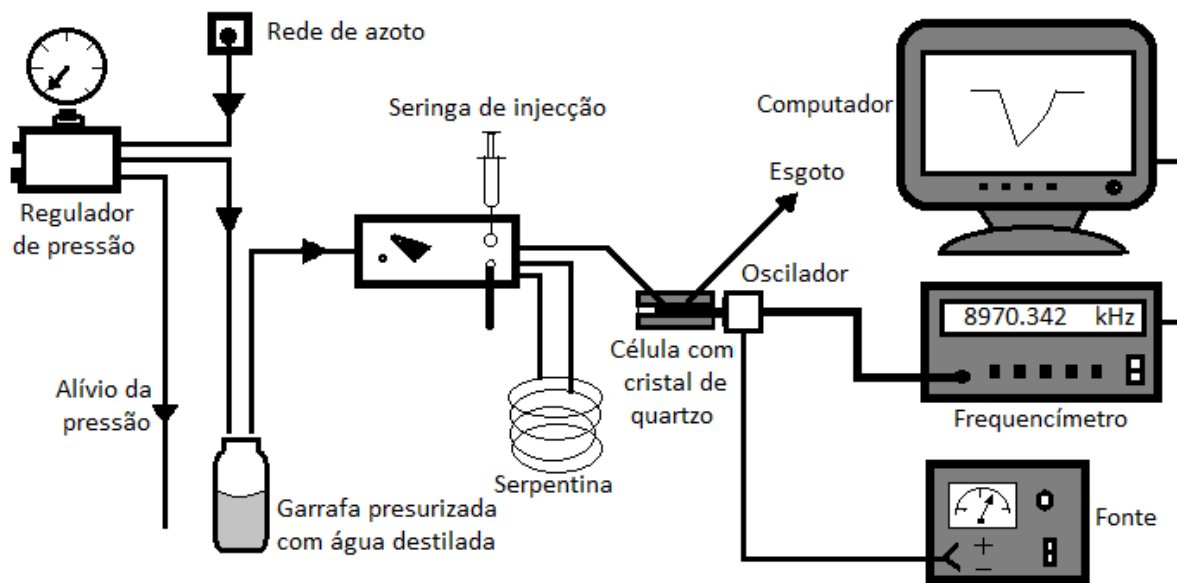


Figura 16: Desenho esquemático do arranjo experimental para o sistema de injeção em fluxo contínuo com detecção por microbalanças de cristais piezoelétricos de quartzo.

As soluções aquosas são transportadas através do fluxo da água até à célula contendo o cristal piezoelétrico de quartzo. A solução contacta apenas com uma das faces do cristal piezoelétrico. O cristal está ligado a um oscilador que, por sua vez, está ligado a uma fonte de alimentação e a um frequencímetro digital Leader LDC-823A que mede a frequência do cristal. As frequências são armazenadas num computador que tem, para este efeito, uma

placa de aquisição da National Instruments, tendo o programa de aquisição sido escrito em LabView. A injeção de soluções padrão de diferentes concentrações permitiu construir uma curva de calibração.

Para o estudo da seletividade foram determinados os coeficientes de seletividade pelo método das soluções separadas [74,75]. O cálculo dos valores dos coeficientes de seletividade teve como base a razão das concentrações dos iões que dariam a mesma resposta. A figura 17 mostra duas retas de calibração, uma com padrões de fluoreto e outra com padrões de cloreto obtidas com o mesmo sensor.

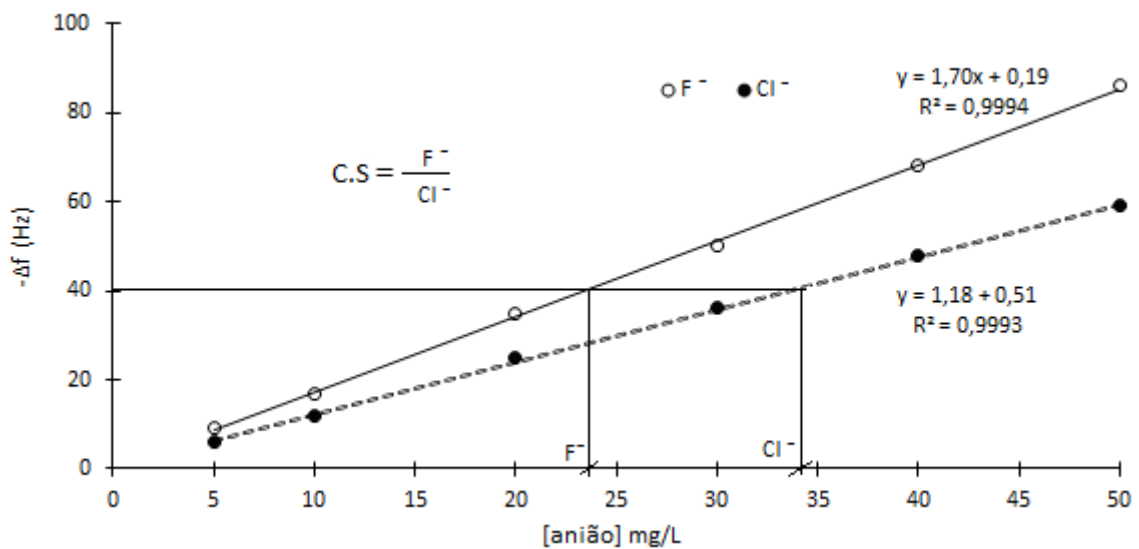


Figura 17: Exemplo do cálculo dos coeficientes de seletividade (C.S) pelo método das soluções separadas.

4.4.5. Língua eletrônica com três sensores

Para a determinação simultânea de três aniões na análise de amostras de água mineral foram selecionados três revestimentos e usados três sensores. A amostra tinha que ser repartida pelos três sensores, pelo que foi acrescentado um distribuidor de fluxo com três saídas ao arranjo experimental da figura 16. Cada sensor ocupava uma célula distinta e estava ligado à alimentação e a um oscilador. As frequências dos três sensores foram adquiridas em simultâneo por um programa construído em LabView, para a aquisição das frequências através da placa PXI-6608 da National Instruments. A figura 18 mostra o

desenho esquemático do arranjo experimental completo da língua eletrônica para o sistema de injeção em fluxo contínuo com três sensores piezoelétricos, usado na determinação simultânea dos íons cloreto, sulfato e hidrogenocarbonato.

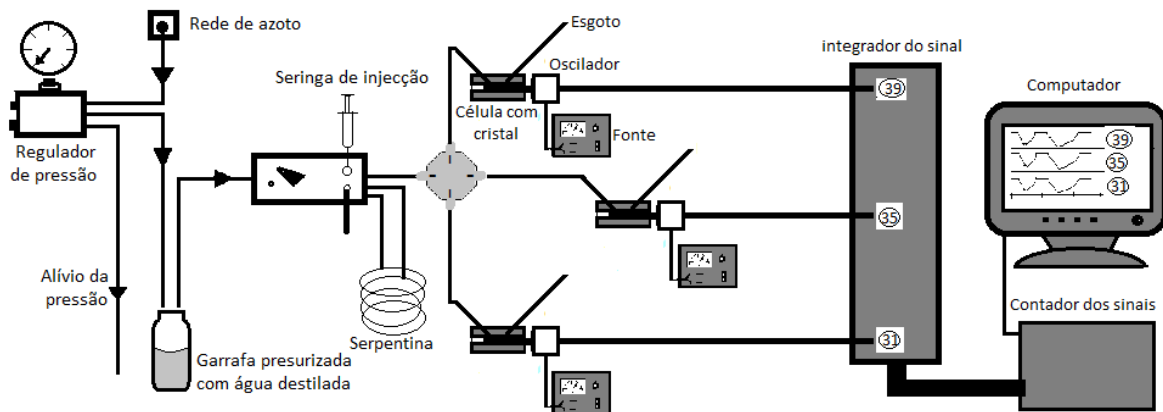


Figura 18: Desenho esquemático do arranjo experimental da língua eletrônica.

Neste sistema de injeção em fluxo, a água destilada flui continuamente pelas três células, com um caudal de 0,8 mL/min. As alíquotas do padrão ou amostra são injetadas utilizando-se uma válvula de injeção com uma serpentina de 2 mL.

4.4.6. Arranjos e procedimentos usados nos métodos óticos

Foram concebidos dois sistemas para o desenvolvimento dos sensores óticos, num deles o composto de reconhecimento do anião era depositado numa lâmina de vidro e no outro era depositado na ponta de uma fibra ótica.

A figura 19 mostra uma célula contendo uma lâmina de vidro revestida numa das faces com o composto pirrólico. Introduziu-se a lâmina dentro de uma cuvete que se colocou num suporte fornecido pela Scansci. A fonte usada foi Scansource ABS FS A da ScanSci, que se ligou ao suporte de cuvetes por uma fibra ótica UV-Vis FA2020 de 200 μm da Scansci. O feixe emergente foi conduzido por outra fibra ótica igual até ao detetor ScanSpec UV-Vis.

Encheu-se a cuvete com água e registou-se o espectro. Seguidamente aspirou-se a água com uma pipeta de Pasteur e encheu-se a célula com uma solução aquosa com 1000 mg/L

do anião a estudar. A referência é feita com a lâmina de vidro sem revestimento fixada numa das paredes da cuvete cheia com água destilada.

Os espectros em solução orgânica foram feitos de modo semelhante, tendo a água sido substituída por THF. A solução do ião fluoreto em THF foi de 50 mg/L, nos estudos em solução orgânica.

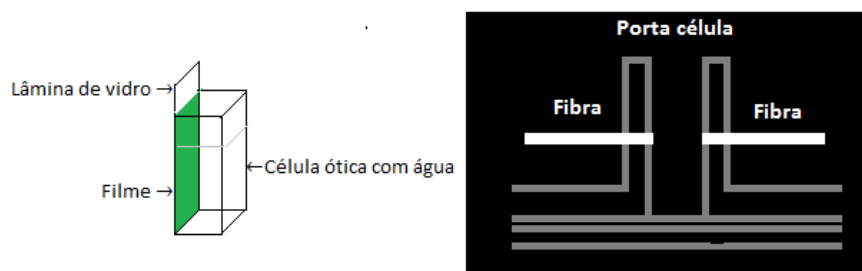


Figura 19: Desenho esquemático da célula ótica e porta célula.

A figura 20 mostra o arranjo experimental para o sensor em fibra ótica. Utilizou-se uma fonte de luz, HL-2000-FHSA, mais intensa do que no arranjo anterior, que se ligou a uma célula construída nas oficinas da Universidade de Aveiro onde entra a fibra descarnada e mantida na posição correta por meio de uma manga de PVC. Uma anilha de borracha assegura a estanquicidade da célula.

Para garantir uma ponta uniforme, regular, completamente lisa e perpendicular ao eixo da fibra, a extremidade da fibra foi cortada suavemente (clivagem) com ajuda de uma máquina (clivador) de corte de fibras óticas de alta precisão. A extremidade da fibra foi medida e descarnada, com ajuda de um “micro-strip” da Micro Electronics, Inc.

Após deposição do composto de reconhecimento, deixou-se secar a fibra durante dois dias protegida da luz. Introduziu-se a fibra dentro da célula, que possui uma lente colimadora. A luz foi conduzida até ao detetor, ScanSpec Fluorescence, por meio de uma fibra ótica UV-Vis FA6020 de 600 μm . Seguidamente encheu-se a célula com água utilizando uma pipeta de Pasteur e registou-se o espectro, tendo o sinal sido otimizado variando a distância da ponta da fibra à lente. Depois retirou-se a água e encheu-se de novo a célula com uma solução aquosa de concentração conhecida do anião a estudar. Os espectros foram

gravados com tempo de aquisição de 60 s, o tempo de integração foi de 100 ms, a média de integração é de 80 espectros e o alisamento foi feito com Boxcar 10.

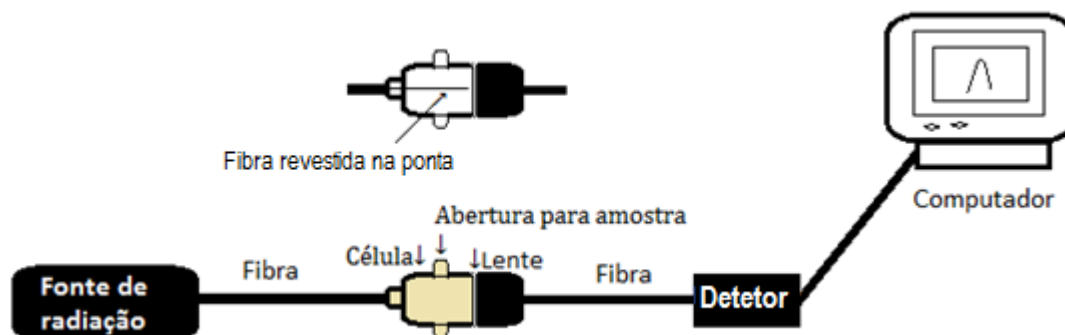


Figura 20: Desenho esquemático do arranjo experimental para o sensor em fibra ótica.

4.4.7. Preparação da amostra para análise no infravermelho

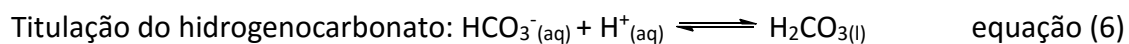
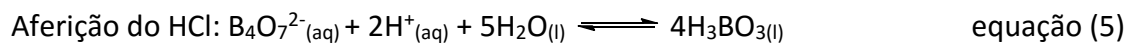
Os espectros na região do infravermelho foram registados num espectrofotómetro da marca Bruker modelo FTIR-IF55 com resolução espectral de 8 cm^{-1} , em modo de absorvência, no intervalo compreendido entre 500 a 4000 cm^{-1} . Foi usada a técnica ATR (Reflexão Total Atenuada) com uma Golden gate da Specac. Para a preparação da amostra, uma placa metálica desengordurada foi revestida numa das faces com um filme da $\text{CuPc}-(\text{NHTs})_4$ dissolvida em tetrahydrofurano. A placa revestida com o filme foi deixada secar durante dois dias protegida da luz para evitar a sua degradação. Foi então colocada sobre a Golden gate e registou-se o espectro. A mesma placa foi depois mergulhada numa solução aquosa contendo 1000 mg/L em fluoreto ou numa solução de 50 mg/L do ião fluoreto em tetrahydrofurano. Depois de se deixar novamente secar durante um dia, registou-se novo espectro.

4.4.8. Determinação dos iões Cl^- , SO_4^{2-} e HCO_3^- por métodos tradicionais

Os iões cloreto e sulfato foram determinados simultaneamente por um cromatógrafo iónico Dionex 2000i equipado com uma coluna de separação Dionex IonPac AS4A-SC e com um detetor de condutividade. O eluente utilizado foi uma mistura composta por NaHCO_3 ($3,4\text{ mmol/L}$) e Na_2CO_3 ($3,4\text{ mmol/L}$). A eluição isocrática foi realizada à temperatura

ambiente e com uma velocidade de eluição de 2 mL/min. A solução regeneradora foi H₂SO₄ 2 mN.

O íon hidrogenocarbonato foi determinado por titulação com uma solução de HCl 0,01 mol/L, aferida por titulação com a solução do Na₂B₄O₇·10H₂O 0,04 mol/L, utilizando o alaranjado de metilo como indicador, segundo as equações químicas abaixo:



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Desenvolvimento do sensor ótico

Devido à extensa conjugação dos macrociclos pirrólicos, as transições eletrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$, encontram-se nas regiões do ultravioleta e visível. Estas propriedades óticas abriram a possibilidade da utilização das porfirinas, hexafirinas e ftalocianinas no desenvolvimento de sensores óticos para aniões em solução aquosa.

Os primeiros ensaios começaram com o desenvolvimento de um sensor em fibra ótica (ver esquema na figura 20). Para tal revestiu-se a ponta de uma fibra ótica com $\text{MgPc}-(\text{NHTs})_8$, e após secagem à temperatura ambiente durante dois dias, colocou-se a fibra ótica revestida dentro da célula. Na figura 21 mostram-se os espectros UV-Vis, em contagens de intensidades (C.I), da fibra ótica sem revestimento e da fibra ótica revestida com a $\text{MgPc}-(\text{NHTs})_8$, ambas dentro da célula com água.

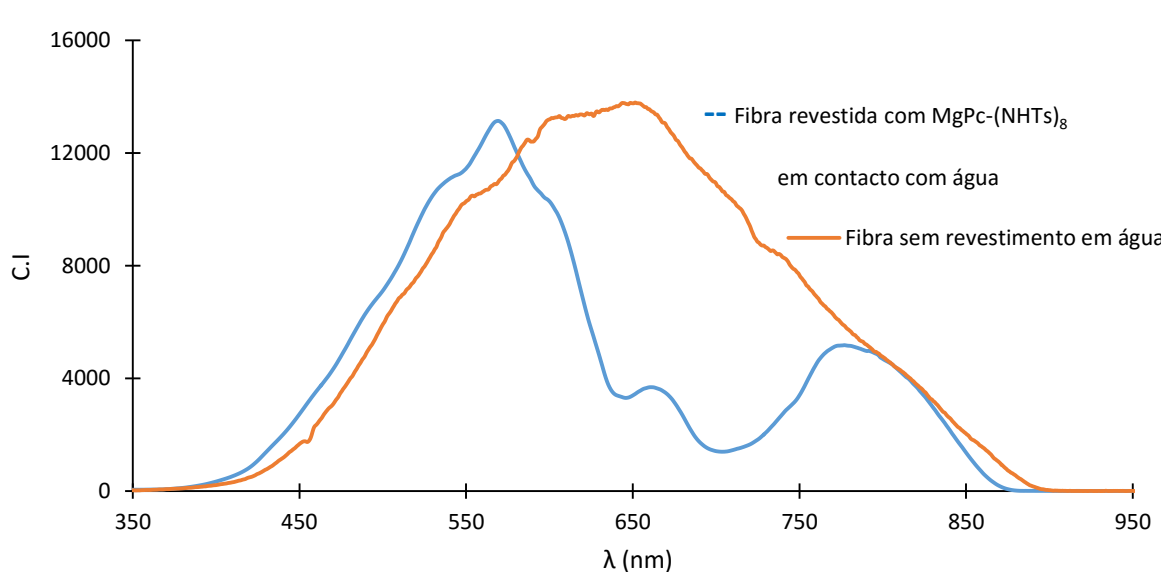


Figura 21: Espectros UV-Vis em contagens de intensidades da fibra ótica sem revestimento e da fibra revestida na ponta com a $\text{MgPc}-(\text{NHTs})_8$ em contacto com água.

O espectro obtido mantém-se estável ao longo do tempo (meses). Substituindo a água por uma solução fluoreto (foram testadas diversas concentrações) registaram-se os espectros que se encontram na figura 22.

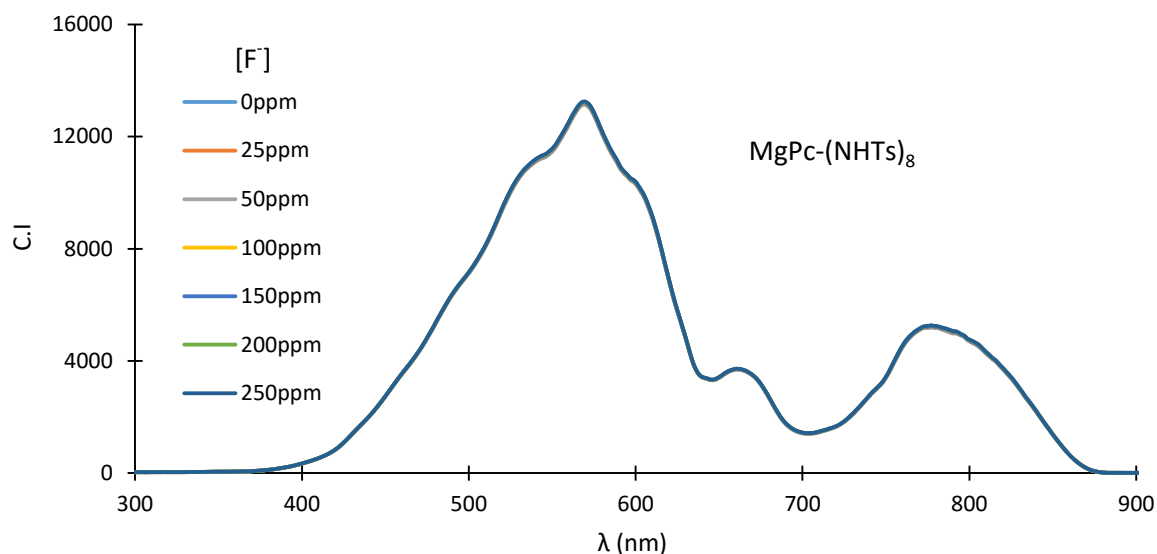
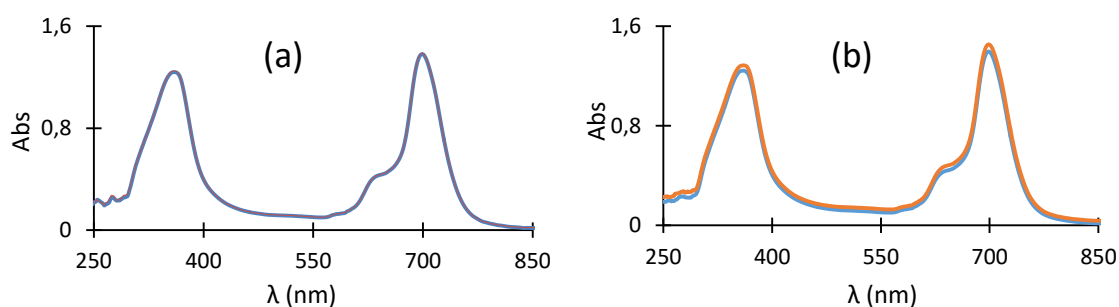


Figura 22: Espectros resultantes da interação do sensor com diferentes concentrações do íão fluoreto.

Os espectros UV-Vis não apresentaram alterações do seu perfil durante a interação com o íão fluoreto.

Realizaram-se novos testes com outros compostos, agora depositados em placas de vidro (arranjo experimental da figura 19), submersas em água e nas soluções dos diferentes aniões. As figuras que se seguem apresentam os espectros de absorção das ftalocianinas, antes e durante da interação com os aniões. Na figura 23 apresentam-se sobrepostos os espectros UV-Vis da MgPc-(NHTs)₈ antes (representados a azul) e depois da lâmina revestida ter sido colocada em contacto com a solução do íão (a) fluoreto, (b) sulfato, (c) nitrato, (d) hidrogenofosfato, (e) cloreto e (f) brometo.



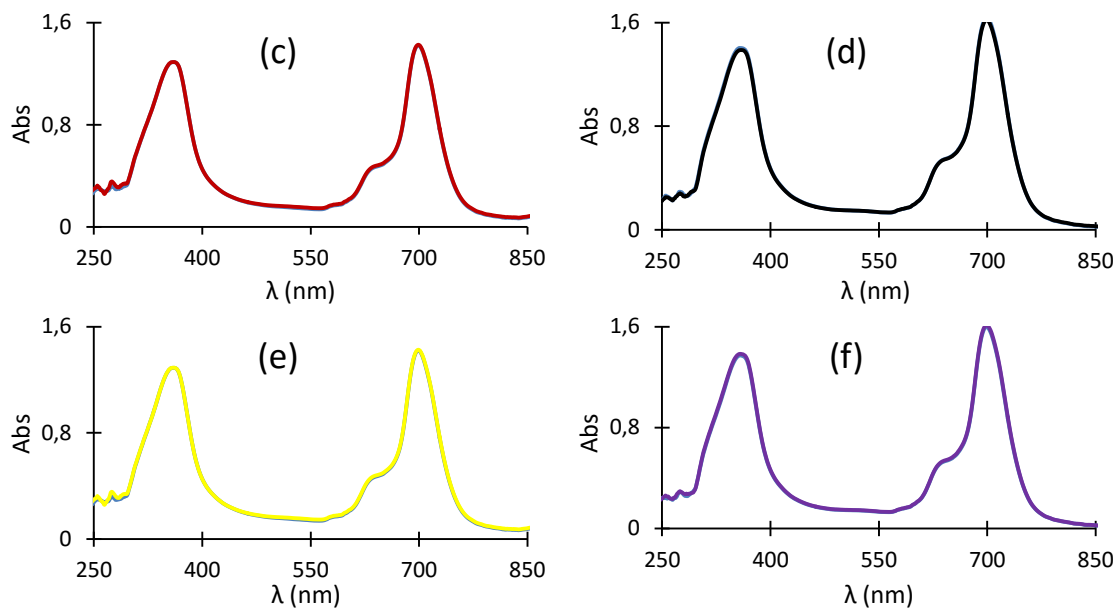


Figura 23: Espectros de absorção UV-Vis da MgPc-(NHTs)₈ antes e depois da interação do íão (a) fluoreto, (b) sulfato, (c) nitrato, (d) hidrogenofosfato, (e) cloreto e (f) brometo.

A interação desta ftalocianina com os aniões testados não apresentou novas bandas, nem diferenças significativas nas absorvências ou nas posições das bandas.

Na figura 24 apresenta-se o espectro UV-Vis da ZnPc-(NHTs)₈ antes e depois da lâmina revestida ter sido colocada em contacto com a solução do íão fluoreto. Os espectros foram registados ao longo do tempo (4, 6, 10 e 17 min).

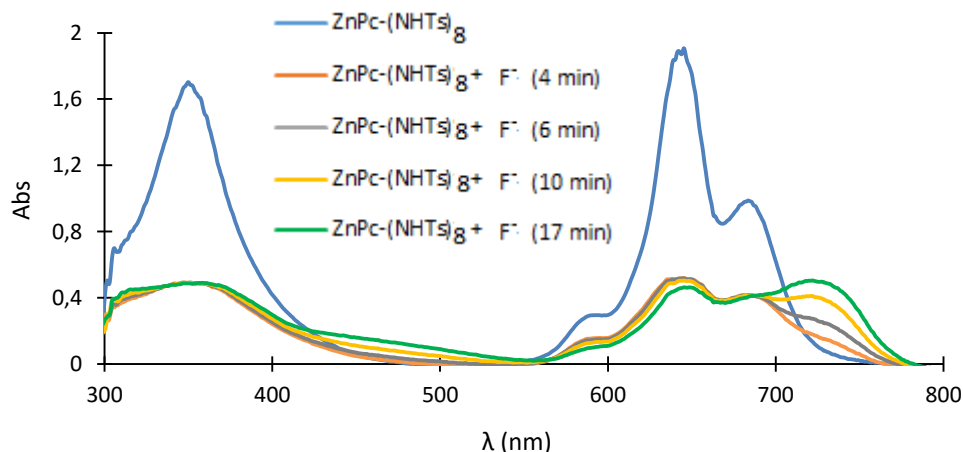


Figura 24: Espectros de absorção na região do UV-Vis da ZnPc-(NHTs)₈ antes e depois da interação com o íão F⁻.

O espectro de absorção UV-Vis da $\text{ZnPc}-(\text{NHTs})_8$ apresentou a banda B a 353 nm. A banda Q apareceu a 645 nm acompanhada pelos seus agregados a 594 e 682 nm. A interação da ftalocianina $\text{ZnPc}-(\text{NHTs})_8$ com o ião fluoreto resultou numa diminuição acentuada das absorvências de todas as bandas, principalmente das bandas a 353 e 645 nm. A interação com o fluoreto levou à formação de uma nova banda a 723 nm que cresceu com o tempo. Na figura 25 estudou-se a interação com o ião hidrogenocarbonato. Os espectros foram registados ao longo do tempo.

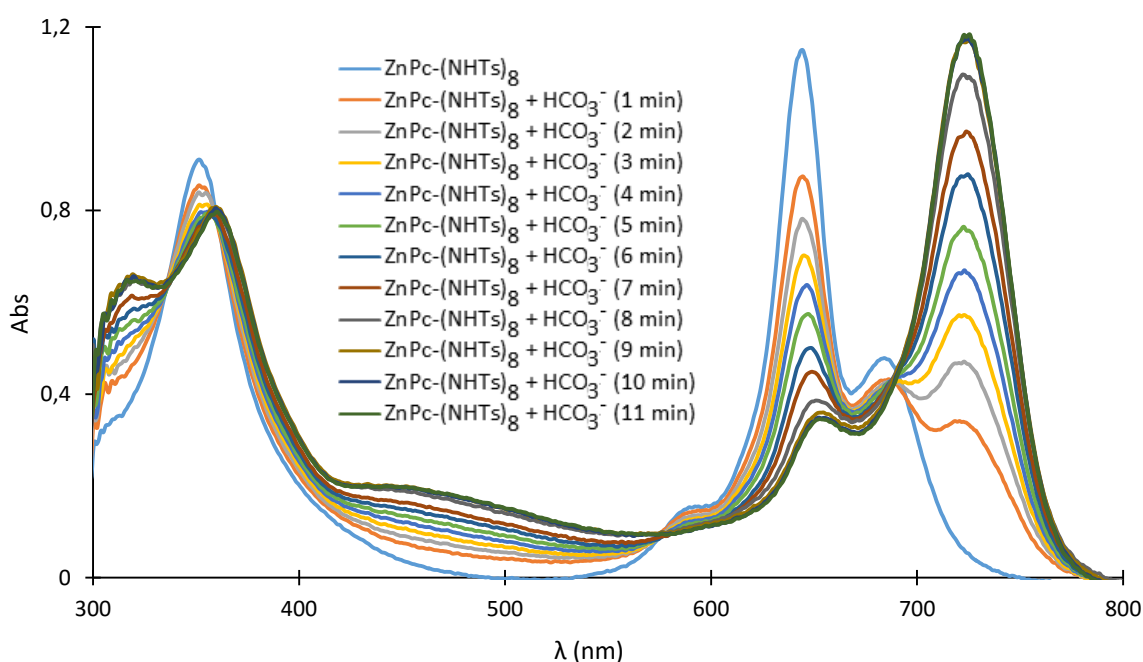


Figura 25: Espectros de absorção na região do UV-Vis do $\text{ZnPc}-(\text{NHTs})_8$ antes e depois da interação com o ião HCO_3^- .

O espectro de absorção na zona do UV-Vis da $\text{ZnPc}-(\text{NHTs})_8$ apresentou a banda B a 353 nm. A banda Q apareceu a 645 nm acompanhada pelos seus agregados a 594 e 682 nm. A interação da ftalocianina $\text{ZnPc}-(\text{NHTs})_8$ com o ião hidrogenocarbonato levou à formação de uma nova banda a 726 nm. A absorvência da banda B não diminui muito com a presença do anião hidrogenocarbonato, tendo sofrido apenas um ligeiro desvio.

A seguir são apresentados na figura 26, os espectros da mesma ftalocianina $ZnPc-(NHTs)_8$, antes (espectros a azul) e depois da interação com os aniões (a) brometo, (b) cloreto e (c) sulfato. Nenhum destes aniões provocou qualquer alteração no espectro UV-Vis.

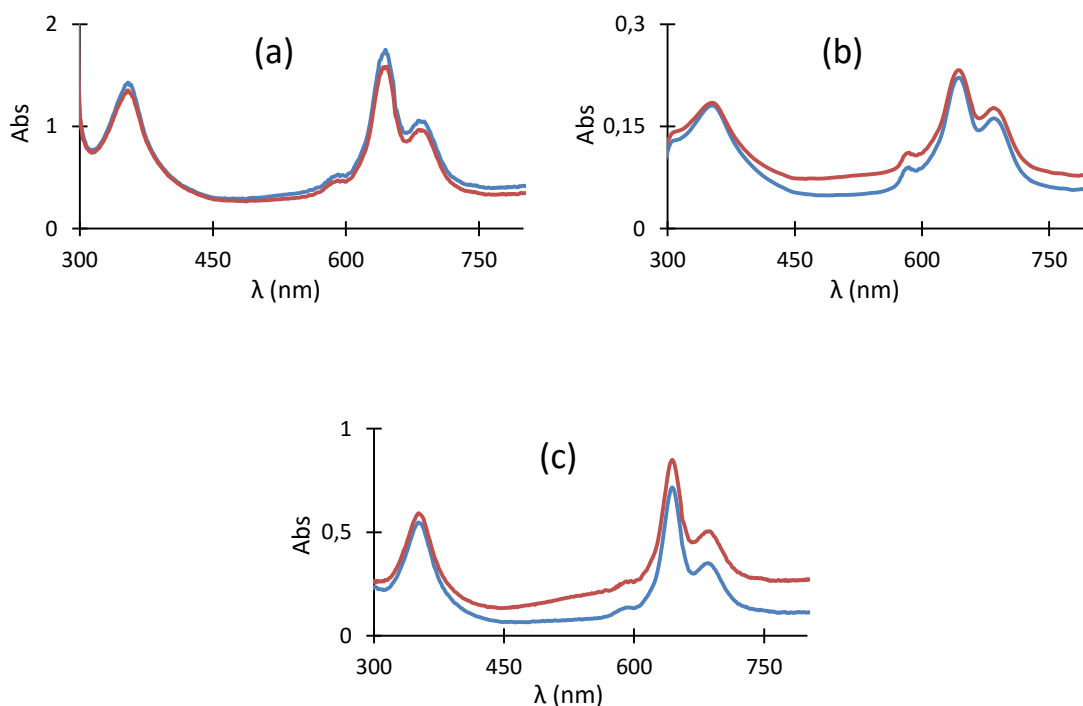


Figura 26: Espectros de absorção UV-Vis da $ZnPc-(NHTs)_8$ antes (espetros a azul) e depois da interação com diversos os aniões.

Na figura 27 são apresentados os espectros UV-Vis da $NiPc-(NHTs)_8$ antes e depois da lâmina revestida ter sido colocada em contacto com a solução do ião fluoreto.

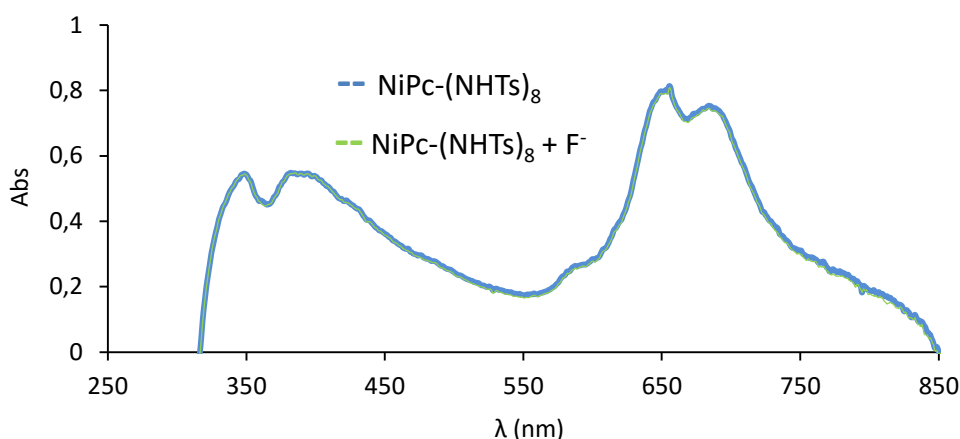


Figura 27: Espectros de absorção UV-Vis da $\text{NiPc}-(\text{NHTs})_8$ antes e depois da interação com o íon fluoreto.

Em alguns compostos houve problemas de adesão do filme sobre a placa de vidro, com influência direta na definição e/ou resolução das bandas, como foi o caso desta ftalocianina $\text{NiPc}-(\text{NHTs})_8$, representado no espectro da figura 27. Para solucionar estes problemas, sem comprometer a sensibilidade do composto ao ânion ou o perfil dos espectros UV-Vis, o composto foi incorporado numa membrana cuja composição foi: 32 % de PVC de alto peso molecular, 3 % da ftalocianina $\text{NiPc}-(\text{NHTs})_8$ e 65 % do plastificante (acetato de benzilo). Esta mistura foi dissolvida em THF. Como se pode ver na figura 28 as bandas estão bem definidas e resolvidas.

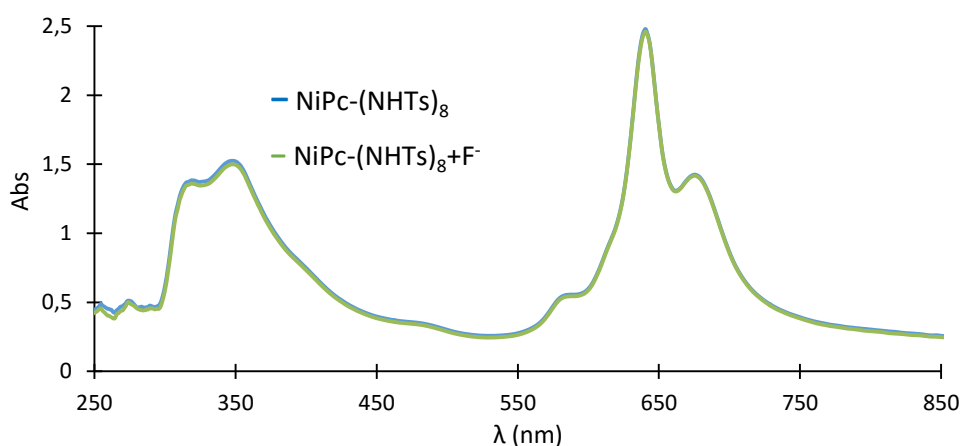


Figura 28: Espectros de absorção UV-Vis da $\text{NiPc}(\text{NHTs})_8$ (incorporado numa membrana) antes e depois da interação com o íon fluoreto.

A interação da ftalocianina NiPc-(NHTs)₈ com o ião fluoreto não apresentou novas bandas, nem diferenças significativas nas absorvências ou nas posições das bandas, quer quando pura quer incorporada na membrana.

Na sequência destes estudos foi também testada uma hexafirina Hexa-(EtNHTs)₆, com os aniões fluoreto, cloreto e brometo. Na figura 29 são apresentados os espectros UV-Vis da Hexa-(EtNHTs)₆ antes e depois da lâmina revestida ter sido colocada em contacto com a solução do ião fluoreto. Pode ver-se ainda na figura 29, os gráficos da variação da absorvência com o tempo nas duas principais bandas das hexafirinas (419 e 636 nm).

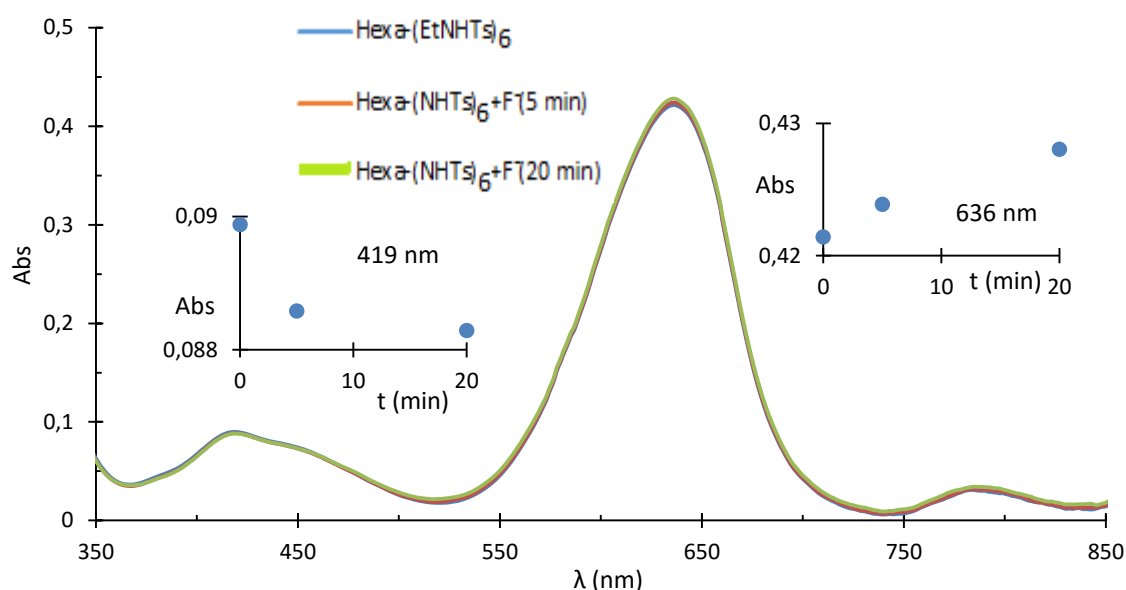


Figura 29: Espectros de absorção UV-Vis da Hexa-(EtNHTs)₆ antes e depois da interação com o ião fluoreto, obtidos em 5 e 20 minutos. Pode-se ver ainda os gráficos da variação da absorvência a 419 e 636 nm com o tempo.

Apesar da interação da Hexa-(EtNHTs)₆ com o ião fluoreto não ter apresentado novas bandas nem diferenças nas posições das bandas, a pequena diminuição da absorvência da banda a 419 nm e o aumento da absorvência a 636 nm (ver gráficos no interior da figura 29) permitem concluir que a Hexa-(EtNHTs)₆, interage com o ião fluoreto em solução aquosa, embora muito pouco. Esta interação é também suportada por estudos de simulação computacional [53].

Na figura 30 apresenta-se a interação da mesma hexafirina Hexa-(EtNHTs)₆, antes (espectro a azul) e depois da interação com os aniões (a) cloreto e (b) brometo.

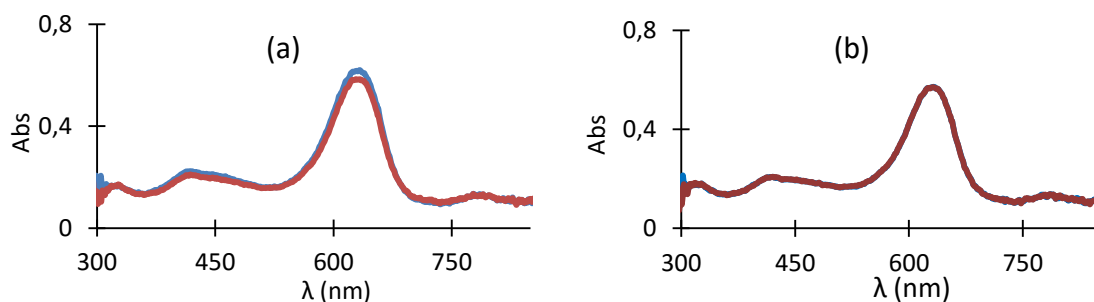
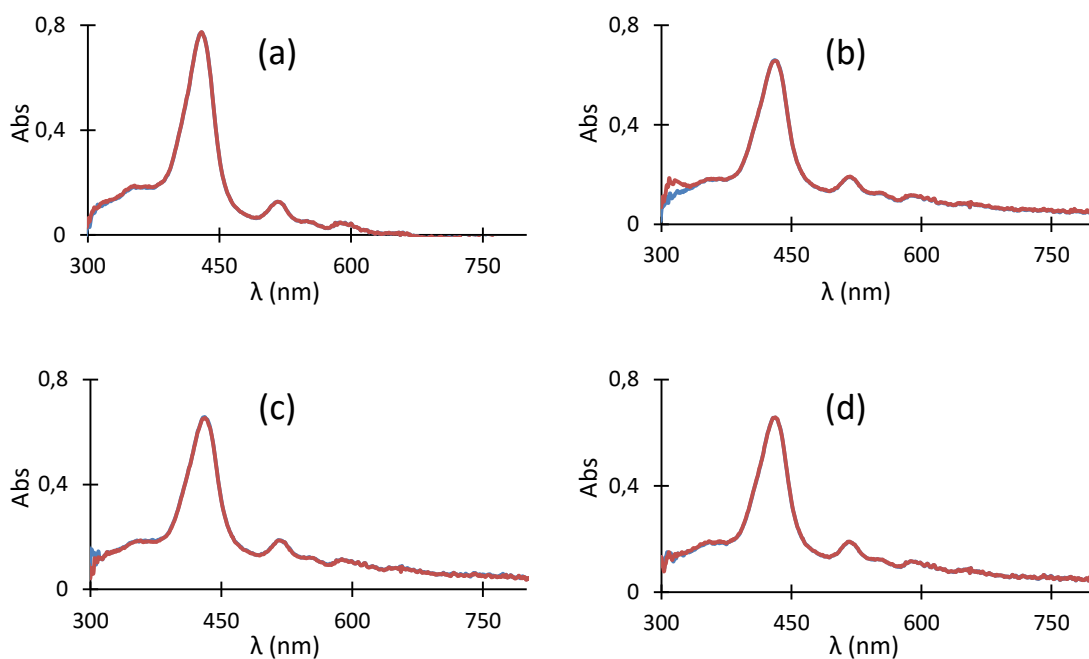


Figura 30: Espectros de absorção UV-Vis da Hexa-(EtNHTs)₆ antes (espetros a azul) e depois da interação com os aniões (a) cloreto e (b) brometo.

O espectro desta hexafirina não apresentou alterações no seu perfil durante a interação com os aniões (a) cloreto e (b) brometo.

Foram ainda testados outros macrociclos pirrólicos. Na figura 31 são apresentados os espectros UV-Vis da Por-(EtNHTs)₄ antes (espectros a azul) e depois da lâmina revestida ter sido colocada em contacto com a solução do ião (a) fluoreto, (b) nitrato, (c) hidrogenofosfato, (d) brometo, (e) sulfato e (f) cloreto.



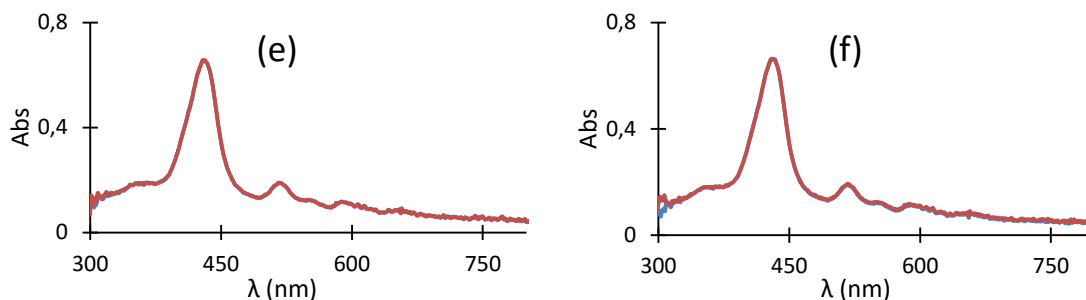


Figura 31: Espectros de absorção UV-Vis da Por-(EtNHTs)₄ antes e depois da interação com os aniões: (a) fluoreto, (b) nitrato, (c) hidrogenofosfato, (d) brometo, (e) sulfato e (f) cloreto.

A interação desta porfirina com os aniões (a) fluoreto, (b) nitrato, (c) hidrogenofosfato, (d) brometo, (e) sulfato e (f) cloreto não apresentou alterações no perfil do espectro UV-Vis.

Os resultados deste estudo permitiram distinguir os iões hidrogenocarbonato e fluoreto dos iões brometo, sulfato e cloreto utilizando a ftalocianina ZnPc-(NHTs)₈. Destes aniões apenas os iões fluoreto e hidrogenocarbonato induzem na ZnPc-(NHTs)₈ o aparecimento de novas bandas a 723 e 726 nm, respetivamente, com o aumento do tempo, sendo provavelmente sensíveis à concentração do anião. A possibilidade de desenvolver sensores óticos para quantificar estes aniões estará dependente da sua reversibilidade. Os testes efetuados mostraram existir problemas de recuperação após interação da ZnPc-(NHTs)₈ com qualquer um dos aniões, o que impediu o prosseguimento dos estudos e o efetivo desenvolvimento dos sensores. Os outros compostos testados não acrescentaram mais-valias, por não terem apresentado novas bandas ou alterações significativas das absorções das bandas que pudessem ser seguidas e usadas para o desenvolvimento de sensores óticos.

5.2. Desenvolvimento do sensor de massa

5.2.1. Sensibilidade do sensor versus quantidade do revestimento

A primeira tarefa foi experimentar e selecionar o melhor solvente orgânico para dissolver cada um dos compostos estudados nesta tese, de modo a conseguir uma solução homogénea e que evaporasse rapidamente. A tarefa mais importante e que exigiu um

grande trabalho e perícia foi o revestimento dos cristais piezoelétricos de quartzo. A deposição do filme da solução do composto sobre o cristal exige muita prática. O cristal deixa de vibrar quando sobre ele são depositadas grandes quantidades (sobrecarga) do composto. Outra complicação foi a de conseguir programar as rotações do “spin coater” por forma a obter, sem perdas da solução, um espalhamento uniforme na superfície do cristal.

Com vista a estudar a variação da sensibilidade do sensor em função da quantidade do composto depositado sobre o cristal, foram revestidos quatro cristais com diferentes quantidades do mesmo composto. Os resultados da variação da frequência de cada sensor em função do íão fluoreto, escolhido para o estudo, estão representados nas figuras que se seguem. Para cada quantidade do composto estudado indica-se o decréscimo da frequência ($-\Delta f_{rev}$) produzido pela deposição do macrociclo pirrólico e o número de moles correspondentes, calculado pela equação de Sauerbrey.

Na figura 32 estão representadas, para cada quantidade da $\text{Por}-(\text{EtNH}_2)_4$ depositada no sensor, as retas da variação da frequência em função da concentração do íão fluoreto.

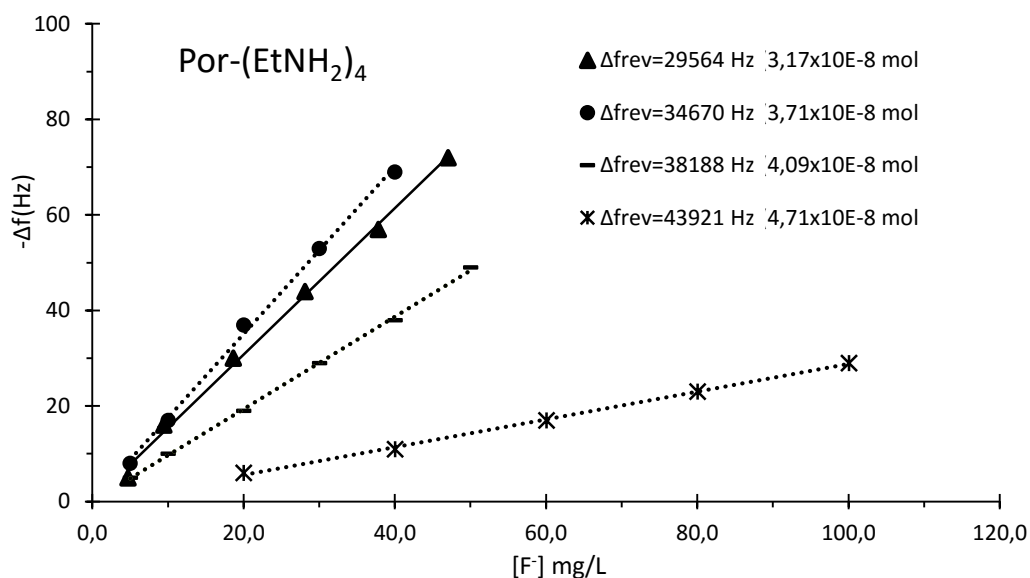


Figura 32: Respostas dos sensores com diferentes quantidades da $\text{Por}-(\text{EtNH}_2)_4$ ao íão fluoreto.

Na figura 33 estão representadas, para cada quantidade da $\text{Por}-(\text{EtNHiProp})_4$ depositada no sensor, as retas da variação da frequência em função da concentração do íon fluoreto.

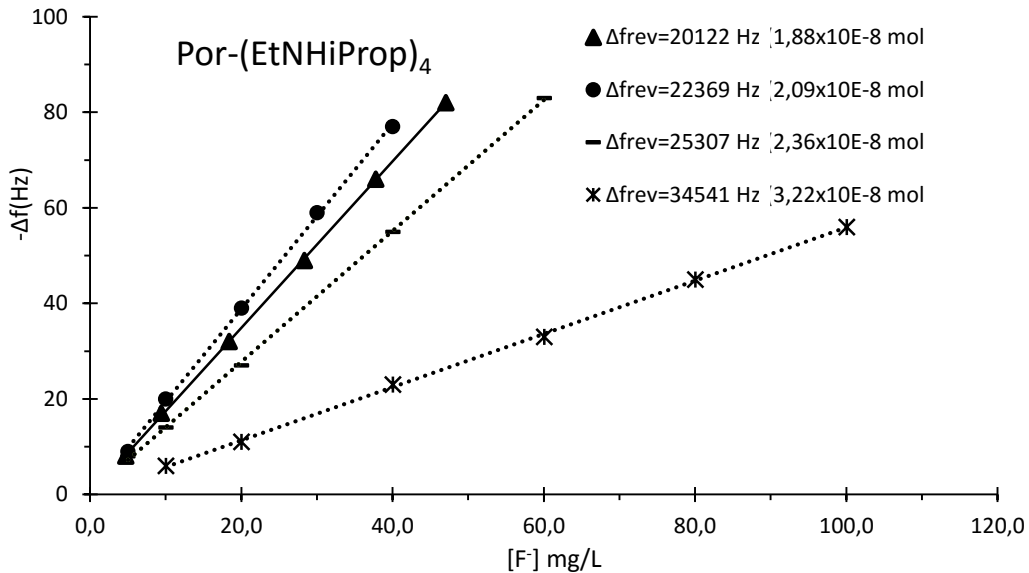


Figura 33: Respostas dos sensores com diferentes quantidades da $\text{Por}-(\text{EtNHiProp})_4$ ao íon fluoreto.

Na figura 34 estão representadas, para cada quantidade da $\text{Por}-(\text{EtNHTs})_4$ depositada no sensor, as retas da variação da frequência em função da concentração do íon fluoreto.

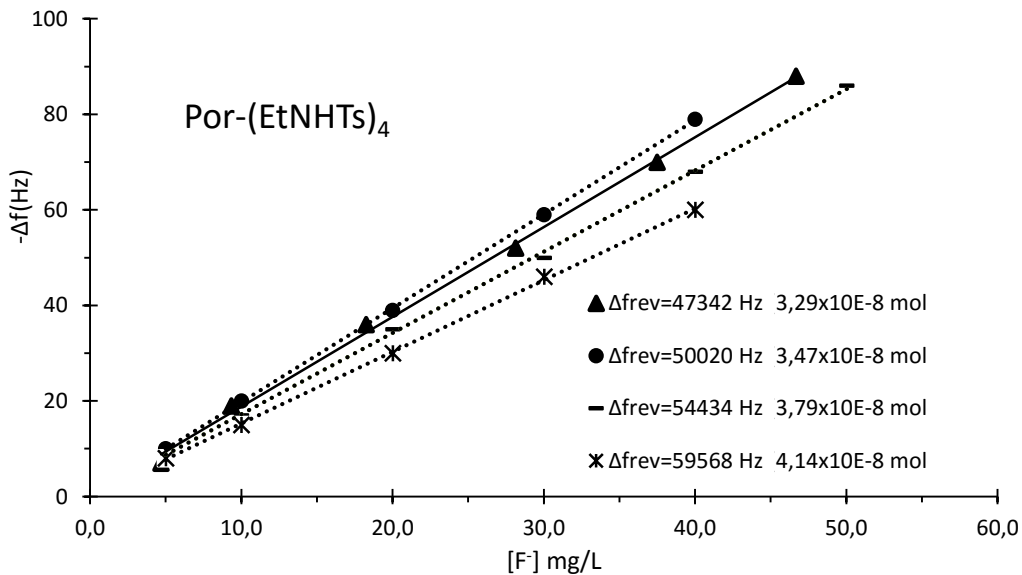


Figura 34: Respostas dos sensores com diferentes quantidades da $\text{Por}-(\text{EtNHTs})_4$ ao íon fluoreto.

Observando os gráficos das figuras 32, 33 e 34, pode-se concluir que a sensibilidade dos sensores revestidos com as $\text{Por}-(\text{EtNH}_2)_4$, $\text{Por}-(\text{EtNHiProp})_4$ e $\text{Por}-(\text{EtNHTs})_4$ depende da quantidade do filme da porfirina depositada sobre o cristal. As maiores respostas do sensor ao íon fluoreto são obtidas com baixas quantidades do composto depositado sobre o cristal. Como se pode ver na figura 32, a diminuição das respostas ao íon fluoreto do sensor revestido com a $\text{Por}-(\text{EtNH}_2)_4$ com o aumento da quantidade de revestimento foi registada com Δf de revestimento de 38188 Hz, isto é, a diminuição da sensibilidade da porfirina começa a notar-se com $4,09 \times 10^{-8}$ moles da porfirina depositada sobre o cristal, considerando os 4 cristais. Para a $\text{Por}-(\text{EtNHiProp})_4$ a diminuição da sensibilidade foi registada com $2,36 \times 10^{-8}$ moles e $3,79 \times 10^{-8}$ moles para $\text{Por}-(\text{EtNHTs})_4$, como se pode ver nas figuras 33 e 34, respetivamente.

Na figura 35 estão representadas, para cada quantidade da Hexa depositada no sensor, as retas da variação da frequência em função da concentração do íon fluoreto.

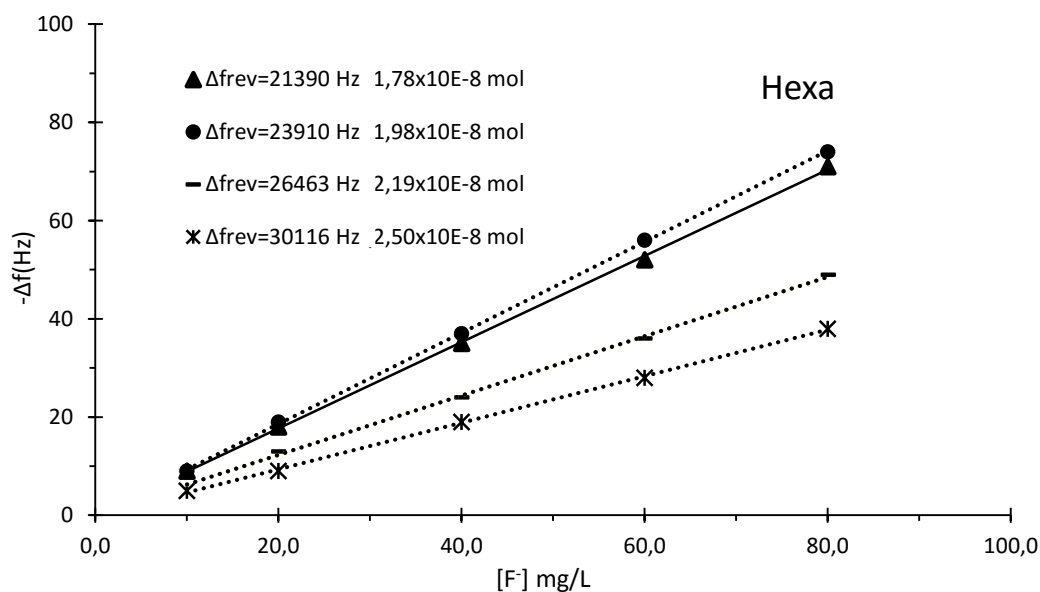


Figura 35: Respostas dos sensores com diferentes quantidades da Hexa ao íon fluoreto.

Na figura 36 estão representadas, para cada quantidade da Hexa- $(\text{EtNHiProp})_6$ depositada no sensor, as retas da variação da frequência em função da concentração do íon fluoreto.

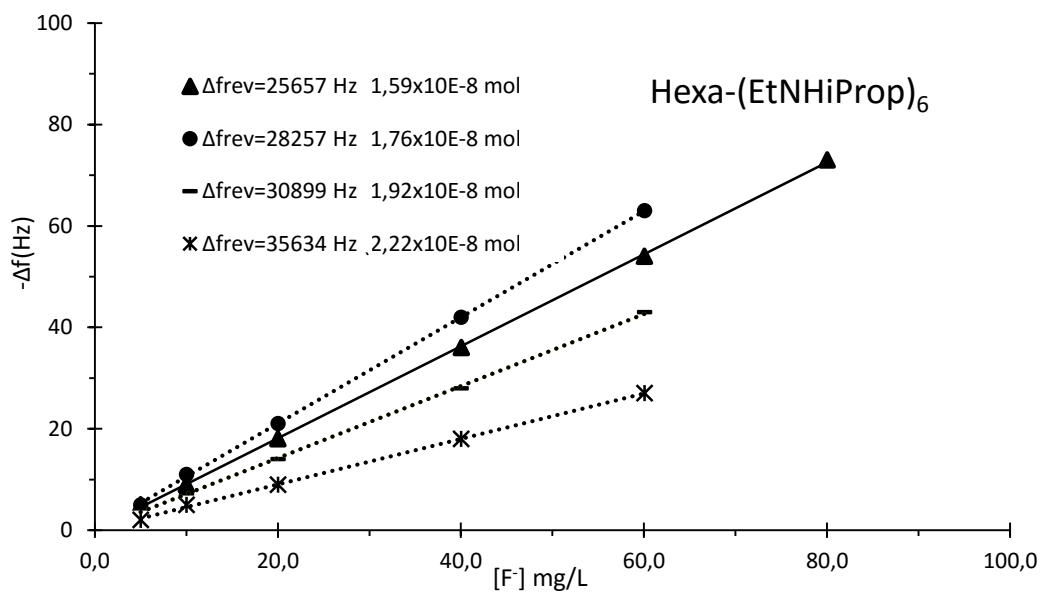


Figura 36: Respostas dos sensores com diferentes quantidades da Hexa-(EtNHiProp)₆ ao íon fluoreto.

Na figura 37 estão representadas, para cada quantidade da Hexa-(EtNHTs)₆ depositada no sensor, as retas da variação da frequência em função da concentração do íon fluoreto.

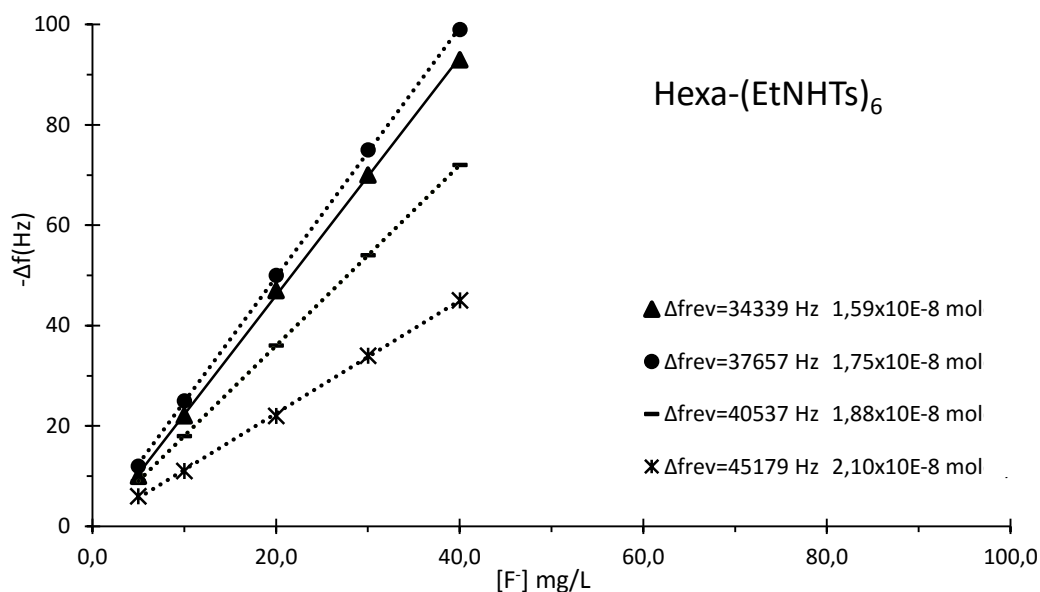


Figura 37: Respostas dos sensores com diferentes quantidades da Hexa-(EtNHTs)₆ ao íon fluoreto.

Observando os gráficos das figuras 35, 36 e 37, pode-se concluir que a sensibilidade dos sensores revestidos com as Hexa, Hexa-(EtNHiProp)₆ e Hexa-(EtNHTs)₆ depende da quantidade do filme da hexafirina depositada sobre o cristal. As maiores respostas do

sensor ao íão fluoreto são obtidas com baixas quantidades do composto depositado sobre o cristal.

Como se pode ver na figura 35, a diminuição das respostas ao íão fluoreto do sensor revestido com a Hexa, com o aumento da quantidade de revestimento foi registada com Δf de revestimento de 26463 Hz, isto é, a diminuição da sensibilidade da hexafirina começa a notar-se com $2,19 \times 10^{-8}$ moles da hexafirina depositada sobre o cristal, considerando os 4 cristais. Para a Hexa-(EtNH_iProp)₆ a diminuição da sensibilidade foi registada com $1,92 \times 10^{-8}$ moles e $1,88 \times 10^{-8}$ moles para Hexa-(EtNHTs)₆, como se pode ver nas figuras 36 e 37, respetivamente.

Na figura 38 estão representadas, para cada quantidade da CuPc-(tBu)₄ depositada no sensor, as retas da variação da frequência em função da concentração do íão fluoreto.

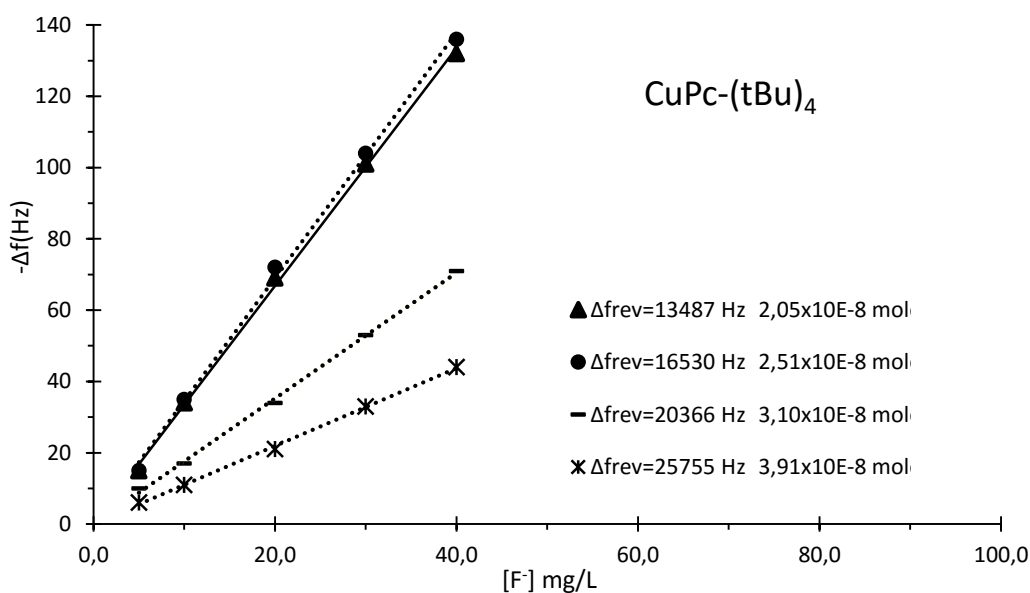


Figura 38: Respostas dos sensores com diferentes quantidades da CuPc-(tBu)₄ ao íão fluoreto.

Na figura 39 estão representadas, para cada quantidade da CuPc-(NHTs)₄ depositada no sensor, as retas da variação da frequência em função da concentração do íão fluoreto.

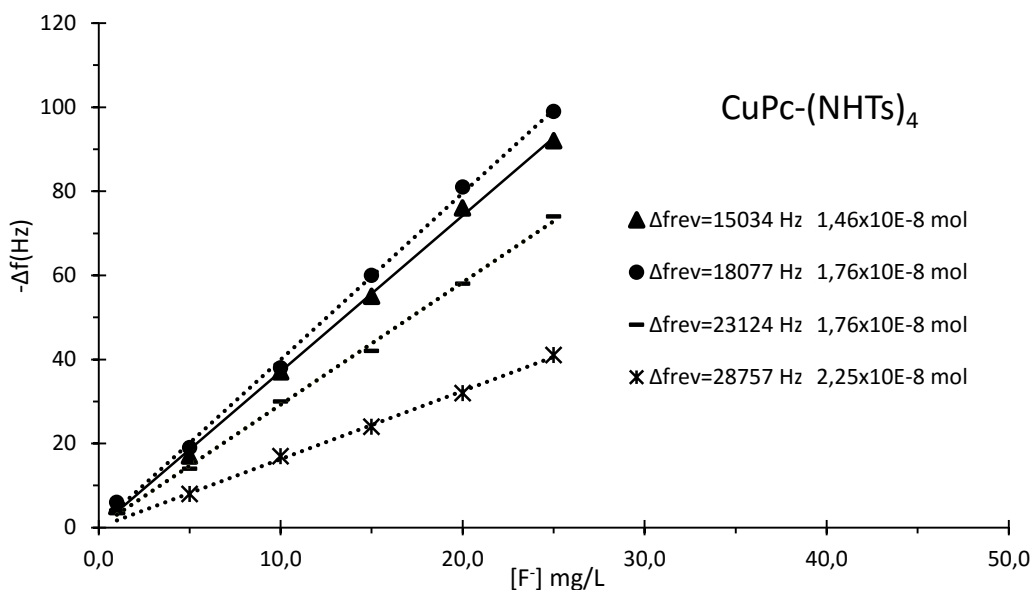


Figura 39: Respostas dos sensores com diferentes quantidades da CuPc-(NHTs)₄ ao íon fluoreto.

Na figura 40 estão representadas, para cada quantidade da MgPc-(NHTs)₄ depositada no sensor, as retas da variação da frequência em função da concentração do íon fluoreto.

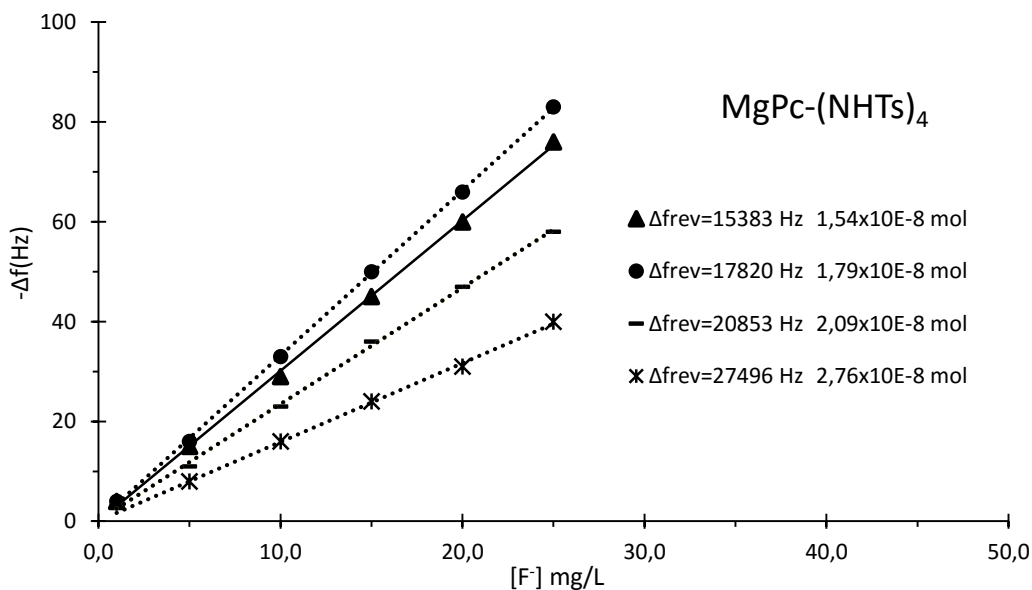


Figura 40: Respostas dos sensores com diferentes quantidades da MgPc-(NHTs)₄ ao íon fluoreto.

Observando os gráficos das figuras 38, 39 e 40, pode-se concluir que a sensibilidade dos sensores revestidos com CuPc-(tBu)₄, CuPc-(NHTs)₄ e MgPc-(NHTs)₄ depende da quantidade do filme da ftalocianina depositada sobre o cristal. As maiores respostas do

sensor ao íon fluoreto são obtidas com baixas quantidades do composto depositado sobre o cristal.

Como se pode ver na figura 38, a diminuição das respostas ao íon fluoreto do sensor revestido com a CuPc-(tBu)₄, com o aumento da quantidade de revestimento foi registada com Δf de revestimento de 20366 Hz, isto é, a diminuição da sensibilidade da ftalocianina começa a notar-se com $3,10 \times 10^{-8}$ moles da ftalocianina depositada sobre o cristal, considerando os 4 cristais. Para a CuPc-(NHTs)₄ a diminuição da sensibilidade foi registada com $1,76 \times 10^{-8}$ moles e $2,09 \times 10^{-8}$ moles para MgPc-(NHTs)₄, como se pode ver nas figuras 39 e 40, respetivamente.

A tabela que se segue apresenta a quantidade do composto depositado sobre o cristal em mol que produziu um decréscimo de frequência no sensor Δf_{rev} em Hz, na zona em que a sensibilidade aumenta com a quantidade de revestimento e onde se garante uma boa sensibilidade, e que foi utilizada nas experiências posteriores, bem como a massa molecular em g/mol de cada composto.

Tabela 1: Quantidade de revestimento usada nos sensores (número de moles e variação de frequência produzida- Δf_{rev}).

Composto		Quantidade de revestimento nos sensores		Mr (g/mol)
		em mols	$-\Delta f_{rev}$ em Hz	
Porfirina	Por-(EtNH ₂) ₄	$3,17 \times 10^{-8}$	29564	1134,31
	Por-(EtNHTs) ₄	$3,29 \times 10^{-8}$	47342	1750,35
	Por-(EtNH _i Prop) ₄	$1,88 \times 10^{-8}$	20122	1302,50
Hexafirina	Hexa	$1,78 \times 10^{-8}$	21390	1462,83
	Hexa-(EtNHTs) ₆	$1,59 \times 10^{-8}$	34339	2628,50
	Hexa-(EtNH _i Prop) ₆	$1,76 \times 10^{-8}$	25657	1955,86
Ftalocianina	CuPc-(tBu) ₄	$2,05 \times 10^{-8}$	13487	800,49
	CuPc-(NHTs) ₄	$1,46 \times 10^{-8}$	15034	1252,87
	MgPc-(NHTs) ₄	$1,54 \times 10^{-8}$	15383	1213,63

De um modo geral, pode-se concluir neste estudo que a resposta do sensor ao anião é dependente da quantidade do filme do composto depositado sobre o cristal. Respostas

maiores foram obtidas com moderadas quantidades de revestimentos. Uma possível explicação prende-se com o facto das ftalocianinas, porfirinas, hexafirinas tenderem a formar agregados quer em solução quer em filmes finos devido à sua geometria planar que admite interações π - π significativas entre moléculas facilitando deste modo a associação das moléculas em dímeros, trímeros, etc. As pontes de hidrogénio também contribuem para a auto agregação das porfirinas, hexafirinas e ftalocianinas [61-65]. Consequentemente quantidades elevadas de revestimento aumentarão previsivelmente o grau de agregação do composto diminuindo assim a sua interação com o anião, pois a agregação torna a geometria do composto mais rígida e limita a flexibilidade ou acessibilidade das moléculas para interagir com os aniões hospedeiros.

Para além da agregação, a morfologia dos filmes pode também influenciar a reatividade. Assim, com vista a compreender as razões da diminuição da sensibilidade dos sensores quando maior quantidade do composto estiver depositada sobre os cristais piezoelétricos de quartzo, utilizados no desenvolvimento de sensores químicos de massa, foi feito um estudo de caracterização morfológica ou topográfica dos filmes dos compostos que revestem os cristais, utilizando a microscopia de força atómica, microscopia eletrónica e microscopia ótica. As figuras que se seguem apresentam as imagens de dois filmes da Por-(EtNHiProp)₄, depositados sobre dois cristais. A quantidade de revestimento de um dos filmes é a que consta da tabela 1 ($1,88 \times 10^{-8}$ moles), e encontra-se na zona em que a sensibilidade aumenta com o número de moles, e a de outro filme ($3,22 \times 10^{-8}$ moles) que corresponde ao revestimento com a sensibilidade mais baixa da figura 33, onde se supõe que a agregação seja importante.

Na figura 41 estão representadas as imagens obtidas pelo microscópio ótico dos dois filmes da Por-(EtNHiProp)₄ com $1,88 \times 10^{-8}$ e $3,22 \times 10^{-8}$ moles, e que provocaram decréscimos de frequência Δf_{rev} de 20122 Hz e 34541 Hz, respetivamente.

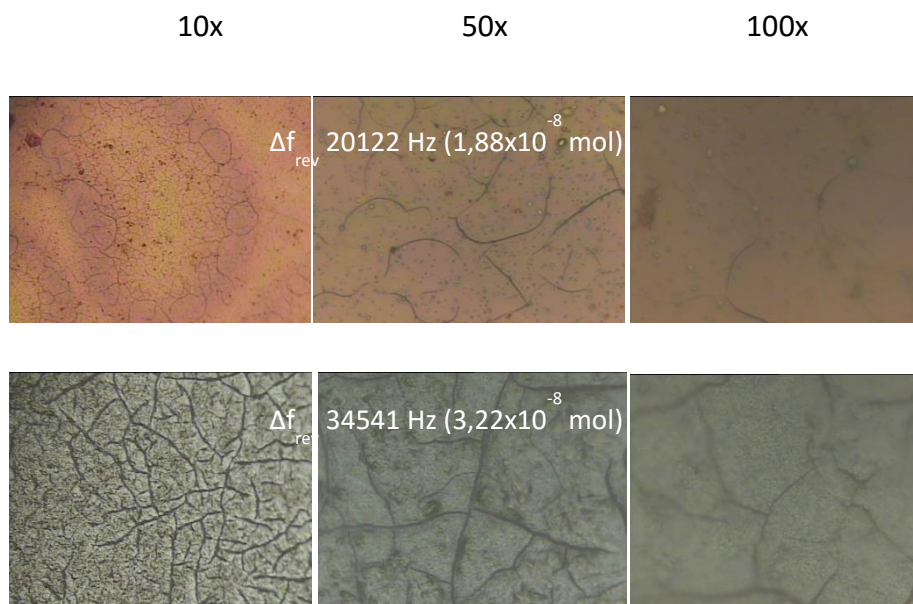


Figura 41: Imagens óticas obtidas com uma ampliação de 10, 50 e 100 vezes (esquerda a direita)

As imagens da figura 41 mostram fissuras na superfície do filme depositado sobre o cristal. As fissuras do cristal com maior quantidade de revestimento ($3,22 \times 10^{-8}$ moles) são maiores e em número maior do que as fissuras do cristal com menor quantidade de revestimento ($1,88 \times 10^{-8}$ moles).

As figuras 42 e 43 apresentam as imagens obtidas por um microscópio de força atômica de uma zona central dos cristais revestidos com os filmes da $\text{Por}-(\text{EtNHiProp})_4$ com $1,88 \times 10^{-8}$ e $3,22 \times 10^{-8}$ moles, com duas ampliações diferentes.

Topografia

Deflexão dz/dx

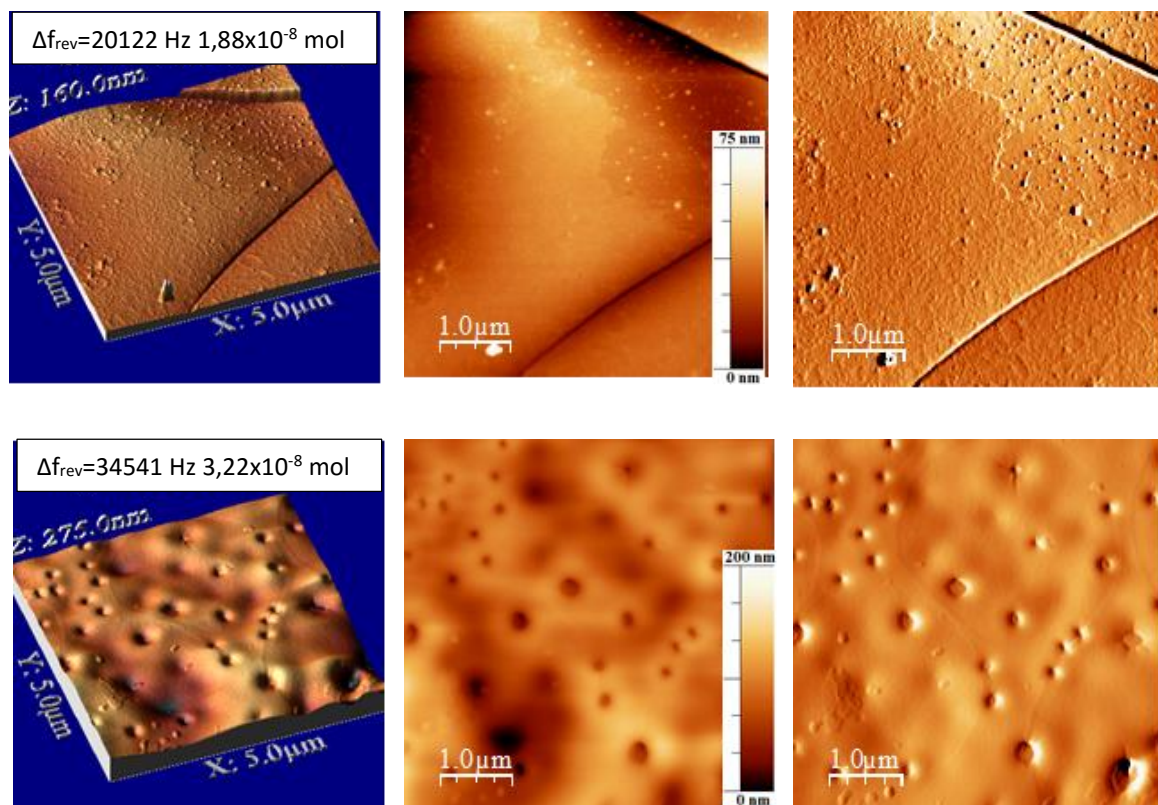


Figura 42: Imagens dos filmes da $\text{Por}-(\text{EtNHIP})_4$ com $1,88 \times 10^{-8}$ e $3,22 \times 10^{-8}$ moles, obtidas por um microscópio de força atômica ($5,0 \mu\text{m} \times 5,0 \mu\text{m}$).

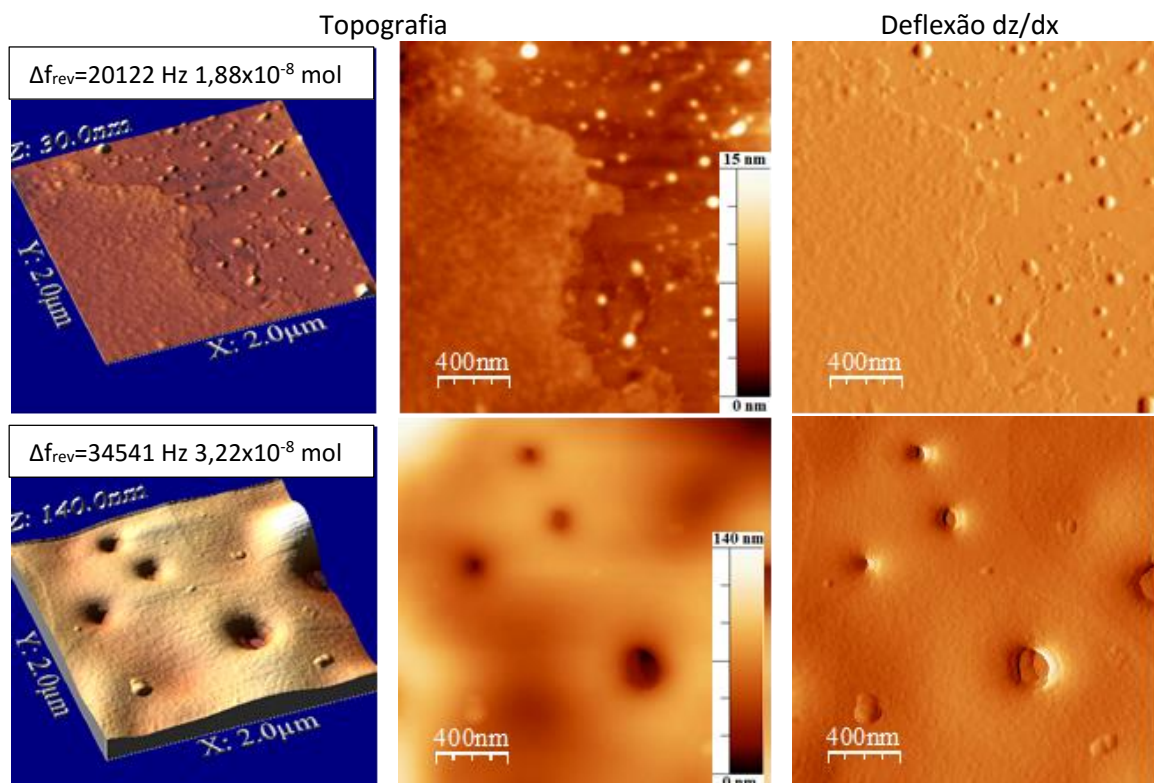


Figura 43: Imagens dos filmes da $\text{Por}-(\text{EtNHiProp})_4$ com $1,88 \times 10^{-8}$ e $3,22 \times 10^{-8}$ moles, obtidas por um microscópio de força atômica ($2,0 \mu\text{m} \times 2,0 \mu\text{m}$).

A figura 44 apresenta as imagens obtidas por um microscópio eletrônico de varrimento, com uma ampliação de 20000 vezes e tensão de 20 Kv, dos mesmos filmes da $\text{Por}-(\text{EtNHiProp})_4$ com (a) $1,88 \times 10^{-8}$ e (b) $3,22 \times 10^{-8}$ moles, depositados em cada cristal.

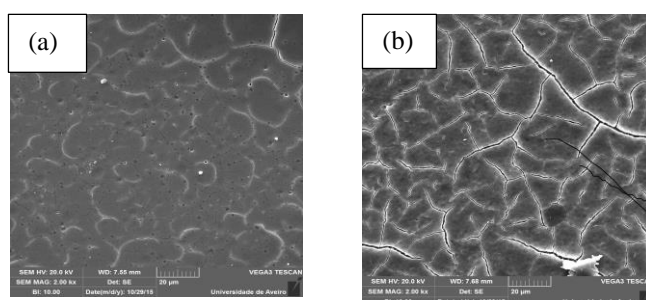


Figura 44: Imagens dos filmes da $\text{Por}-(\text{EtNHiProp})_4$ com (a) $1,88 \times 10^{-8}$ e (b) $3,22 \times 10^{-8}$ moles, obtidas por um microscópio eletrônico com uma ampliação de 20 000 vezes.

As imagens das figuras 42, 43 e 44 mostram que os filmes estão uniformemente distribuídos nos dois cristais. Ainda se pode ver nestas imagens buracos para o cristal com maior

quantidade de revestimento. As irregularidades parecem aumentar com a quantidade de revestimento mas não são de molde a permitirem relacionar a perda de sensibilidade com as mesmas.

Na figura 45 mostram-se os espectros de absorção da $\text{CuPc}-(\text{NHTs})_4$ no estado sólido e dissolvida em tetrahidrofurano. O primeiro espectro foi tirado depois de depositar a ftalocianina numa lâmina de vidro e deixar evaporar o solvente, tendo-se então posto a lâmina revestida em contacto com água. O segundo espectro é o da mesma ftalocianina dissolvida em tetrahidrofurano.

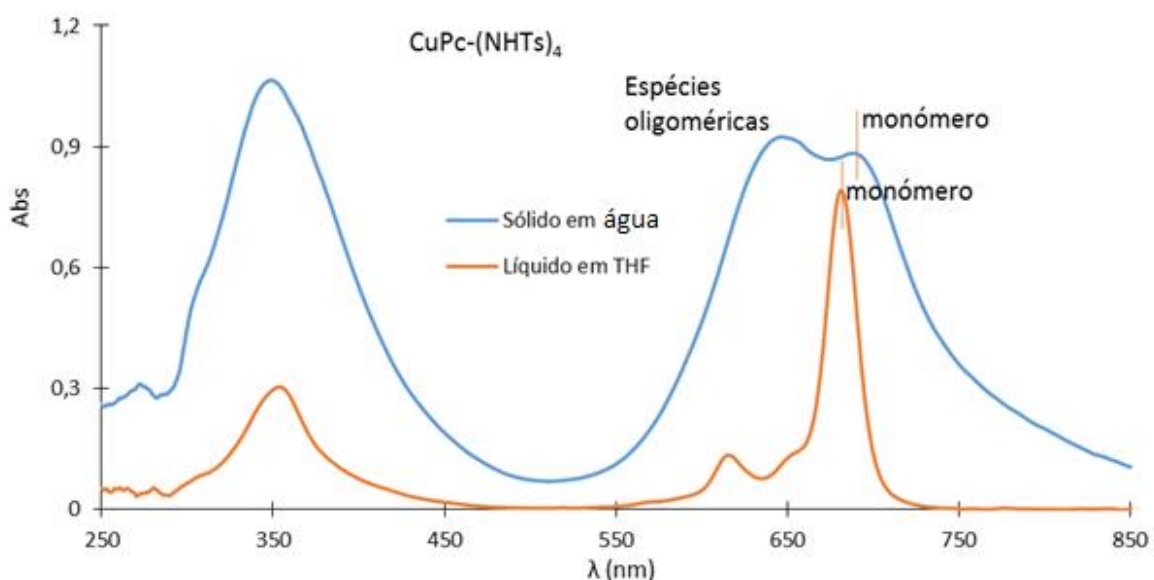


Figura 45: Espectro de absorção na região do UV-Vis do filme da $\text{CuPc}-(\text{NHTs})_4$ depositada na lâmina de vidro e mergulhada numa célula com água e outro com a $\text{CuPc}-(\text{NHTs})_4$ solubilizada em tetrahidrofurano.

A banda Q da $\text{CuPc}-(\text{NHTs})_4$ sólida é composta por duas bandas, uma a 645 nm correspondente às espécies agregadas e outra a 687 nm do monómero. Esta agregação do filme da $\text{CuPc}-(\text{NHTs})_4$ depositada sobre uma placa de vidro e mergulhada em água é acompanhada por um alargamento das bandas e elevação da linha de base, como se vê na figura 45. A comparação dos espectros de absorção da $\text{CuPc}-(\text{NHTs})_4$ em água e em THF mostra que a $\text{CuPc}-(\text{NHTs})_4$ em THF existe predominantemente como monómero (a banda ≈ 645 nm quase que não existe e a banda a 615 nm é pouco intensa). Do que foi dito pode concluir-se que a agregação é mais importante quando a ftalocianina está depositada num

substrato do que em solução, o que está de acordo com a afirmação de diversos autores de que a agregação seria mais importante no estado sólido [61-65].

As bandas B não são afetadas pela agregação das moléculas, aumentando os seus valores regularmente com o aumento da concentração [63]. Já as bandas Q são bastante afetadas pela agregação. A razão entre os máximos das absorvências das bandas B e Q representa o grau da agregação da ftalocianina [63]. Na figura 46 mostra-se os espectros obtidos por uma sonda de reflectância da superfície dos elétrodos dos cristais antes e depois de terem sido revestidos com diferentes quantidades da ftalocianina CuPc-(NHTs)₄. Apesar de poder existir alguma interferência da base de ouro na banda B, que se prevê que apenas possa ter alguma influência nos casos em que o filme do revestimento é muito fino, é patente o aumento da agregação para o filme onde a quantidade de revestimento é maior.

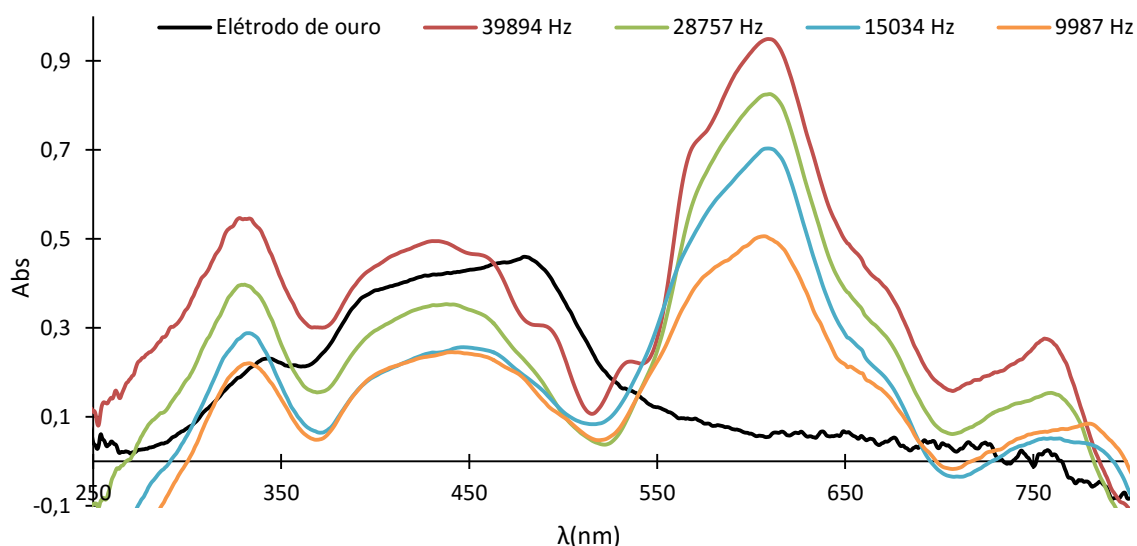


Figura 46: Espectros de absorção de diferentes quantidades do filme da ftalocianina depositadas sobre o cristal.

O grau de agregação de cada quantidade da ftalocianina considerando os espectros da figura 46 foi: 0,57 para 39894 Hz, 0,48 para 28757 Hz, 0,41 para 15034 Hz e 0,44 para 9987 Hz. Este estudo permitiu concluir que quantidades elevadas do filme do composto depositadas sobre o cristal, apresentam um grau de agregação maior, o que explica a diminuição das respostas do sensor observado nos gráficos das figuras 32 a 40..

5.2.2. Reversibilidade e recuperação dos sensores

O estudo da sensibilidade versus quantidade de revestimento depositada sobre o cristal permitiu escolher a quantidade para cada composto que garantisse o maior declive possível antes de começar a notar-se a agregação intrínseca do composto, sinalizada pela diminuição da sensibilidade.

As figuras 47 a 50 mostram os resultados da interação, reversibilidade e tempo de recuperação dos sensores químicos desenvolvidos com a injeção de soluções de diversos aniões. Nestas figuras pode-se ver a variação da frequência de um cristal revestido com uma hexafirina, uma porfirina, uma ftalocianina e uma rede metalo-orgânica formada a partir de uma ftalocianina, inicialmente em contacto com um fluxo de água destilada com o caudal de 0,8 mL/min de pH 9,7 e depois da injeção de uma solução de concentração conhecida do anião com o mesmo pH, na corrente de água. Para todos os sensores revestidos com macrociclos pirrólicos mostram-se as respostas ao ião fluoreto, por serem mais sensíveis ao mesmo, e só para o sensor revestido com MOF se mostram as respostas a outro anião, ião sulfato, embora todos os aniões tenham sido testados com todos os compostos.

Na figura 47 pode-se observar a variação da frequência de um cristal piezoelétrico revestido com a hexafirina Hexa-(EtNHTs)₆, que produziu um decréscimo de frequência de 12582 Hz, em contacto com água destilada e após injeção de 0,5 mL da solução 95 mg/L em ião fluoreto.

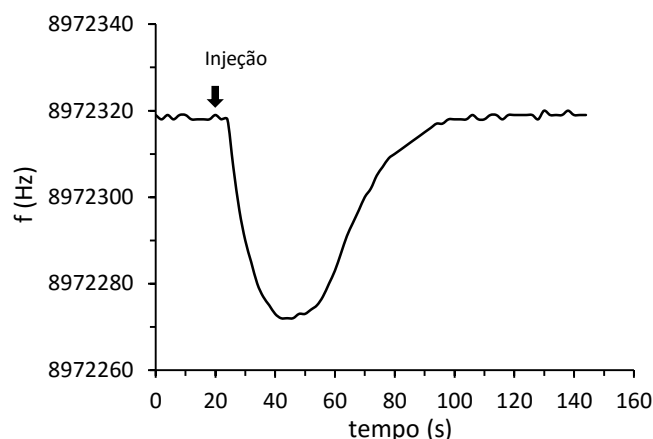


Figura 47: Variação da frequência do cristal piezoelétrico revestido com a Hexa-(EtNHTs)₆ antes e depois da injeção de 0,5 mL de uma solução de ião fluoreto.

A figura 47 mostra que a Hexa-(EtNHTs)₆ interage de uma forma reversível e rápida com o ião fluoreto. A frequência do cristal revestido com Hexa-(EtNHTs)₆ decresceu 46 Hz após a injeção e o tempo de resposta e recuperação do sensor até à linha de base foi de 80 s.

Na figura 48 pode-se observar a variação da frequência de um cristal piezoelétrico revestido com a ftalocianina CuPc-(tBu)₄, que produziu um decréscimo de frequência de 13487 Hz, em contacto com água destilada e após injeção de 0,5 mL da solução 70 mg/L em ião fluoreto.

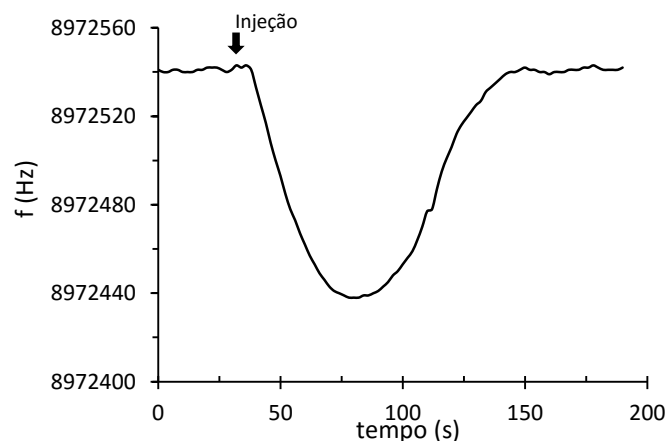


Figura 48: Variação de frequência do cristal piezoelétrico revestido com a ftalocianina CuPc-(tBu)₄ antes e depois da injeção de 0,5 mL de uma solução de ião fluoreto.

A figura 48 mostra que a CuPc-(tBu)₄ interage de uma forma reversível e rápida com o ião fluoreto. Após a injeção da solução do ião fluoreto a resposta é obtida em

aproximadamente 44 s, com um decréscimo de frequência de 103 Hz e o tempo de resposta e recuperação do sensor até à linha de base foi de 112 s.

Na figura 49 pode-se observar a variação da frequência de um cristal piezoelétrico revestido com a porfirina $\text{Por}-(\text{EtNHTs})_4$, que produziu um decréscimo de frequência de 47342 Hz, em contacto com água destilada e após injeção de 0,5 mL da solução 96 mg/L em ião fluoreto.

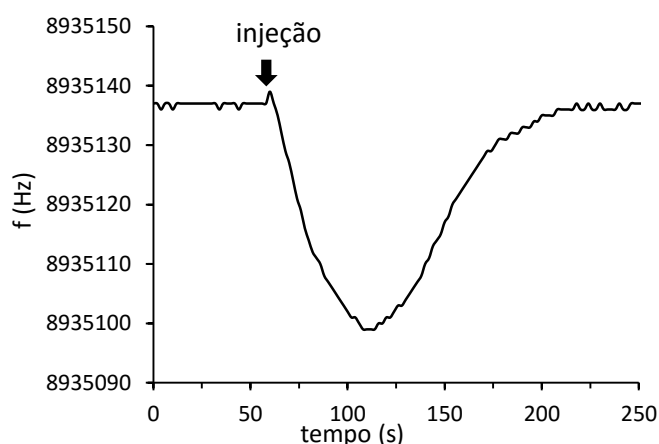


Figura 49: Variação de frequência do cristal piezoelétrico revestido com a $\text{Por}-(\text{EtNHTs})_4$ antes e depois da injeção de 0,5 mL de duas soluções padrão do ião fluoreto.

A figura 49 mostra que a $\text{Por}-(\text{EtNHTs})_4$ interage de uma forma reversível e rápida com o ião fluoreto. A frequência do cristal revestido com $\text{Por}-(\text{EtNHTs})_4$ decresceu 38 Hz após a injeção e o tempo de resposta e recuperação do sensor até à linha de base foi de 180 s.

Na figura 50 pode-se observar a variação da frequência de um cristal piezoelétrico revestido com o $\text{MOF}-(\text{MgPc}-(\text{NHTs})_4)$, que produziu um decréscimo de frequência de 16819 Hz, em contacto com água destilada e após injeção de 2 mL da solução 25 mg/L em ião sulfato. Neste composto as maiores respostas foram obtidas com o ião sulfato.

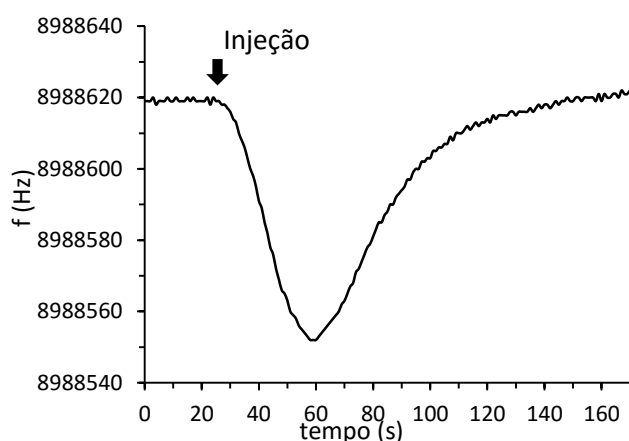


Figura 50: Variação de frequência do cristal piezoelétrico revestido com MOF-[MgPc-(NHTs)₄] antes e depois da injeção de 2 mL de duas soluções padrão do íon sulfato.

A figura 50 mostra que o MOF-[MgPc-(NHTs)₄] interage de uma forma reversível e rápida com o íon sulfato. Após a injeção da solução do íon sulfato a resposta é obtida em aproximadamente 38 s, com um decréscimo de frequência de 67 Hz e o tempo de resposta e recuperação do sensor até à linha de base foi de 123 s.

O mesmo estudo foi feito para os outros compostos e deste estudo concluiu-se que os sensores químicos desenvolvidos e revestidos com as hexafirinas, ftalocianinas, porfirinas e rede metalo-orgânica interagem com os aniões Cl⁻, Br⁻, F⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, CH₃COO⁻, HPO₄²⁻ e HCO₃⁻ e ainda que esta interação é reversível.

5.2.3. Estudo do efeito do pH na sensibilidade do sensor

Os gráficos que se seguem apresentam os resultados do estudo da influência do pH na sensibilidade dos sensores. O estudo foi realizado com o íon fluoreto uma vez que este se mantém na sua forma totalmente ionizada tanto na zona de pH neutro como básico e também porque, à exceção da rede metalo-orgânica, as ftalocianinas porfirinas e hexafirinas apresentaram maior sensibilidade ao íon fluoreto em relação aos outros aniões. Nas figuras 51 à 57 apresentam-se as retas de calibração obtidas com diferentes valores de pH das soluções do íon fluoreto com porfirina, hexafirina e ftalocianina.

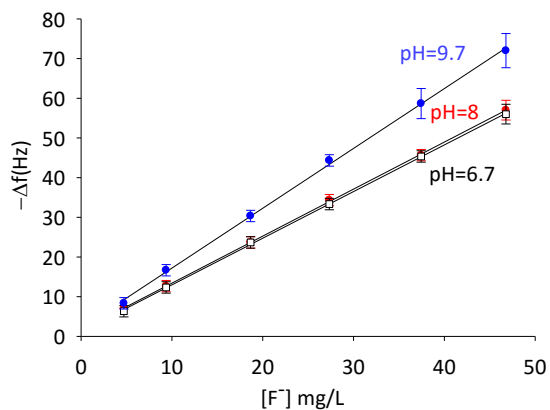


Figura 51 Efeito do pH nas respostas do sensor revestido com a Por-(EtNH₂)₄ para o íon fluoreto.

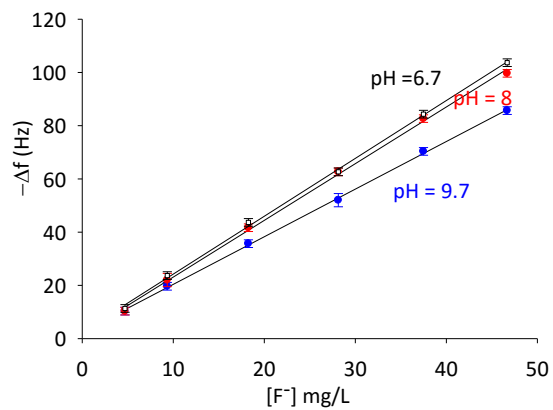


Figura 52: Efeito do pH nas respostas do sensor revestido com a Por-(EtNHTs)₄ para o íon fluoreto.

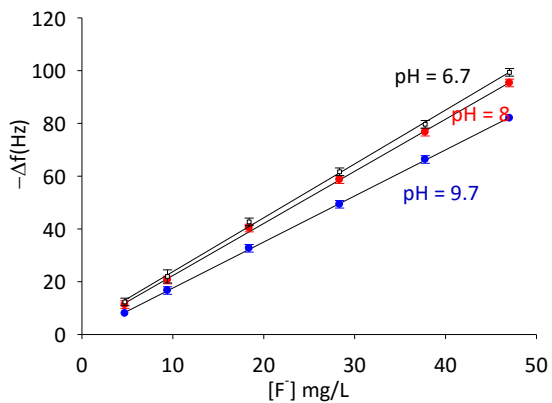


Figura 53: Efeito do pH nas respostas do sensor revestido com a Por-(EtNHiProp)₄ para o íon fluoreto.

Observando as figuras 51, 52 e 53 pode-se concluir que os sensores revestidos com a Por-(EtNHTs)₄ e Por-(EtNHiProp)₄ apresentam maior sensibilidade na detecção do íon fluoreto em pHs mais baixos, enquanto que no sensor revestido com a Por-(EtNH₂)₄ a sensibilidade aumenta com o pH, por ter uma basicidade maior relativamente às outras duas porfirinas.

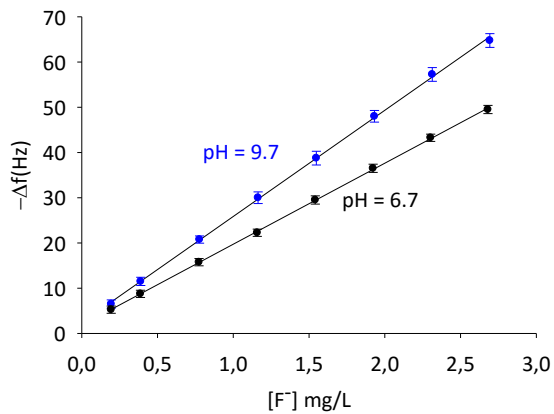


Figura 54: Efeito do pH nas respostas do sensor revestido com a Hexa para o íon fluoreto.

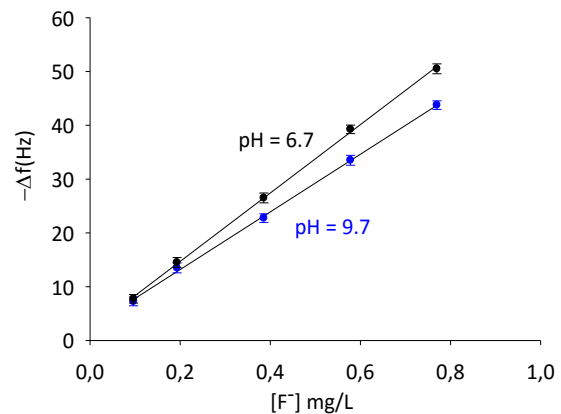


Figura 55: Efeito do pH nas respostas do sensor revestido com a Hexa-(EtNHTs)₆ para o íon fluoreto.

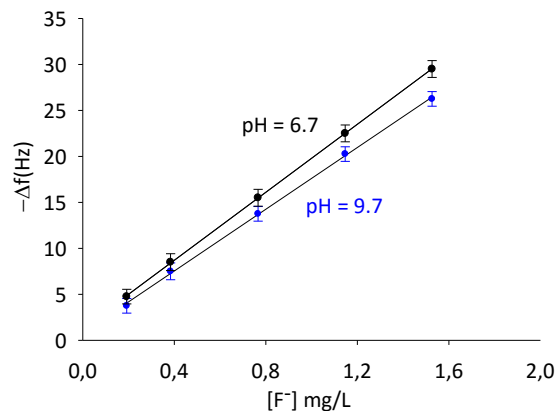


Figura 56: Efeito do pH nas respostas do sensor revestido com a Hexa-(EtNHiProp)₆ para o íon fluoreto.

Das figuras 54, 55 e 56 pode-se concluir que a sensibilidade do sensor revestido com a Hexa, aumenta com o pH enquanto que nos sensores revestidos com as Hexa-(EtNHTs)₆ e Hexa-(EtNHiProp)₆ a sensibilidade é maior a pHs mais baixos, porque apresentam uma basicidade relativamente menor a Hexa.

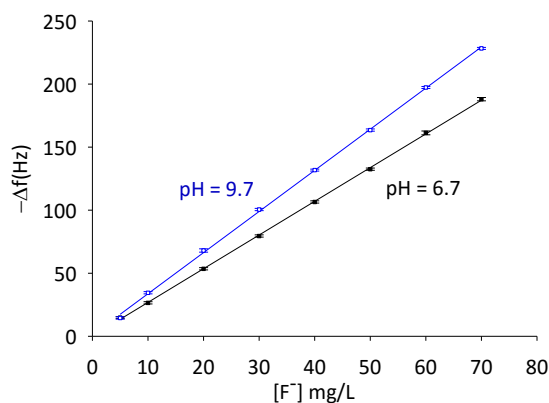


Figura 57: Efeito do pH nas respostas do sensor revestido com a CuPc-(tBu)₄ para o íon fluoreto.

Da figura 57 pode-se concluir que o sensor revestido com a CuPc-(tBu)₄ apresenta maiores respostas a pHs elevados.

Deste estudo do efeito do pH nas respostas do sensor pode concluir-se que todos os compostos com os grupos NHTs (NH-tosilo) e NHiProp (NH-isopropilo) aqui estudados apresentam maior sensibilidade em pH relativamente baixo, enquanto para os outros grupos maior sensibilidade é obtida em pH alto. Por essa razão no estudo da sensibilidade e seletividade dos sensores foi necessário controlar o pH das soluções, e fixar pH nas análises experimentais.

5.2.4. Tempo de vida do sensor

Com vista a estudar o tempo de vida dos sensores compararam-se os declives das retas de calibração (sensibilidades) do sensor revestido com a ftalocianina CuPc-(tBu)₄ ao longo do tempo. Durante o período de observação desde a 1^a análise, 6 e 11 meses depois, o cristal permaneceu dentro da célula no arranjo experimental da figura 16. Depois deste período o cristal foi retirado da célula e 3 anos depois fez-se nova reta noutra arranjo experimental, equipado com um distribuidor de fluxo com 3 saídas, uma delas direcionada para o referido sensor (ver arranjo da língua eletrónica na figura 18). A figura 58 mostra as 4 retas de calibração.

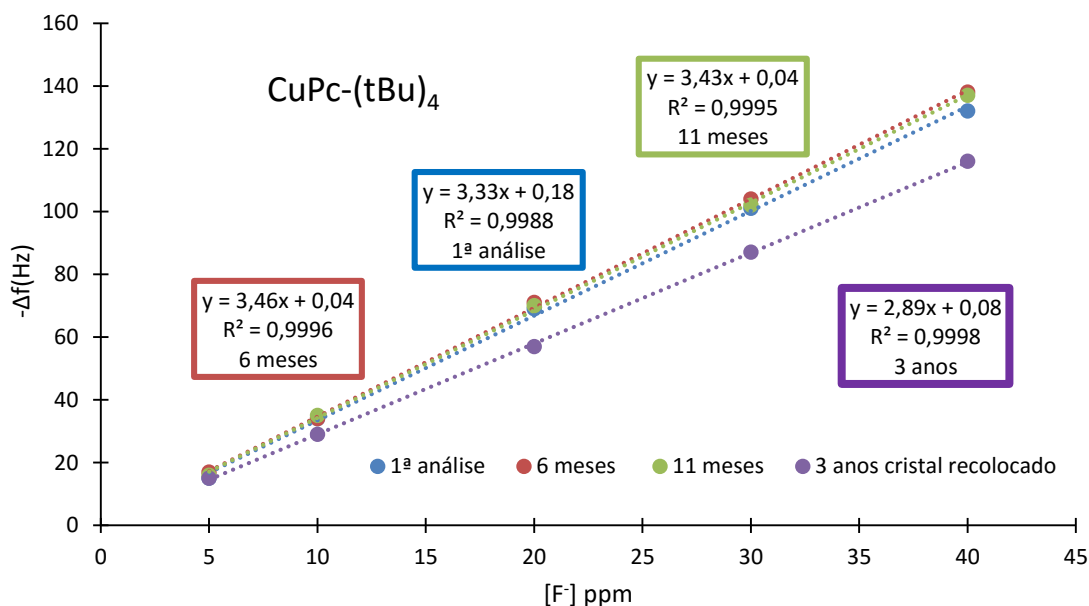


Figura 58: Curvas de calibração para o íon fluoreto obtidas ao longo do tempo de observação.

Para a comparação das sensibilidades ao longo do tempo, aplicou-se o teste estatístico t-student para comparar os declives obtidos ao longo do tempo com o primeiro [76,77]. O teste estatístico F de Fisher mostrou que as variâncias das retas ($s_{y/x}$) obtidas com o cristal sempre mantido dentro da mesma célula (1ª análise, 6 meses e 11 meses) não diferem significativamente com 95% de nível de confiança (1ª análise e 6 meses $F_{\text{calculado}} = 2,979 < F_{\text{tabelado}} = 6,388$ e para 1ª análise e 11 meses $F_{\text{calculado}} = 2,439 < F_{\text{tabelado}} = 6,388$). O teste estatístico t-student demonstrou que os declives das retas, obtidas com o cristal sempre mantido dentro da mesma célula (1ª análise, 6 meses e 11 meses) não diferem significativamente a um nível de confiança de 95% (1ª análise e 6 meses $t_{\text{calculado}} = 1,67 < t_{\text{tabelado}} = 2,45$ e para 1ª análise e 11 meses $t_{\text{calculado}} = 1,15 < t_{\text{tabelado}} = 2,45$).

Enquanto as sensibilidades do sensor obtidas com o cristal sempre mantido dentro da mesma célula (1ª análise, 6 meses e 11 meses) não diferem significativamente, a diferença na sensibilidade do sensor depois do cristal ter sido retirado de dentro da célula e colocado num outro arranjo experimental é bem patente (3,33 Hz/mg/L para 2,89 Hz/mg/L). Esta diferença tem a ver com a mudança do arranjo experimental, nomeadamente da retirada do cristal de dentro da célula.

Deste estudo pode-se concluir que o sensor apresenta um longo período de vida e pode ser utilizado várias vezes sem perda de sensibilidade.

5.2.5. Sensibilidade dos compostos aos diversos ânions

Para o estudo da sensibilidade (declives das retas) foram feitas curvas de calibração da variação da frequência ($-\Delta f$) em Hz *versus* concentração da solução padrão do ânion em partes por milhão (mg/L) para as porfirinas, hexafirinas, ftalocianinas e rede metalo-orgânica estudadas. Todos os ânions (com a exceção do dihidrogenofosfato que foi testado a pH 4,6) foram analisados a pH 9,7 correspondente ao pH do hidrogenofosfato na sua forma totalmente ionizada. Os íons acetato, nitrato, cloreto, brometo, sulfato e fluoreto podem ser determinados com este valor de 9,7 pois a este valor continuam na sua forma totalmente ionizada.

Uma vez que a sensibilidade depende da quantidade do filme da porfirina, hexafirina e ftalocianina depositada sobre o cristal, as sensibilidades destes compostos foram calculadas com as quantidades dos compostos depositados e selecionadas anteriormente (tabela 1). As retas de calibração para cada família de compostos estão representadas nas figuras 101 a 113. Assim, na tabela 2, é apresentada a sensibilidade de cada sensor (média de 3 réplicas) para cada um dos ânions estudados, por mole de cada composto depositado sobre o cristal, isto é, o declive da reta de cada ânion foi dividido pelo número de moles de revestimento. O número de moles da quantidade do composto depositado sobre o cristal foi obtido através da equação de Sauerbrey, equação 1.

Tabela 2: Sensibilidade dos compostos estudados com os ânions (concentração do ânion em mg/L).

Composto	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HPO ₄ ²⁻	CH ₃ COO ⁻
Por-(EtNH₂)₄	(5,37±0,16)×10 ³	(4,48±0,07)×10 ³	(3,21±0,33)×10 ³	(3,68±0,43)×10 ³	(2,79±0,10)×10 ³	(3,92±0,07)×10 ³	(2,98±0,10)×10 ³
Por-(EtNHTs)₄	(4,12±0,08)×10 ⁷	(2,87±0,01)×10 ⁷	(1,69±0,04)×10 ⁷	(2,11±0,07)×10 ⁷	(2,62±0,02)×10 ⁷	(2,49±0,09)×10 ⁷	(1,61±0,05)×10 ⁷
Por-(EtNH_iProp)₄	(1,72±0,03)×10 ⁴	(1,42±0,02)×10 ⁴	(1,13±0,04)×10 ⁴	(1,28±0,01)×10 ⁴	(0,71±0,05)×10 ⁴	(0,59±0,05)×10 ⁴	(0,87±0,05)×10 ⁴
Hexa	(4,93±0,19)×10 ⁷	(3,46±0,05)×10 ⁷	(1,97±0,02)×10 ⁷	(2,09±0,07)×10 ⁷	(2,73±0,03)×10 ⁷	(1,99±0,05)×10 ⁷	(2,35±0,04)×10 ⁷
Hexa-(EtNHTs)₆	(1,44±0,10)×10 ⁸	(8,88±0,06)×10 ⁷	(3,57±0,11)×10 ⁷	(6,75±0,12)×10 ⁷	(4,68±0,12)×10 ⁷	(2,90±0,01)×10 ⁷	(3,60±0,05)×10 ⁷
Hexa-(EtNH_iProp)₆	(5,71±0,10)×10 ⁷	(5,15±0,14)×10 ⁷	(2,35±0,11)×10 ⁷	(3,36±0,17)×10 ⁷	(3,22±0,04)×10 ⁷	(3,73±0,13)×10 ⁷	(2,86±0,22)×10 ⁷
Pc-(tBu)₄	(3,21±0,42)×10 ⁹	(1,07±0,17)×10 ⁹	(0,91±0,12)×10 ⁹	(0,80±0,07)×10 ⁹	(0,23±0,03)×10 ⁹	(0,14±0,02)×10 ⁹	(0,42±0,01)×10 ⁹
ZnPc-(tBu)₄	(2,03±0,001)×10 ⁹	(1,10±0,02)×10 ⁹	(0,63±0,01)×10 ⁹	(0,41±0,001)×10 ⁹	(0,83±0,01)×10 ⁹	(0,23±0,03)×10 ⁹	(0,26±0,001)×10 ⁹
CuPc-(tBu)₄	(3,08±0,001)×10 ⁹	(1,46±0,01)×10 ⁹	(1,30±0,001)×10 ⁹	(0,66±0,001)×10 ⁹	(0,89±0,01)×10 ⁹	(0,65±0,01)×10 ⁹	(0,56±0,01)×10 ⁹
MgPc-(NHTs)₄	(3,12±0,06)×10 ⁹	(2,08±0,19)×10 ⁹	0,58±0,02)×10 ⁹	(1,37±0,13)×10 ⁹	(0,90±0,001)×10 ⁹	0,53±0,04)×10 ⁹	(1,04±0,06)×10 ⁹

Os resultados apresentados na tabela 2 permitem concluir que a sensibilidade dos compostos aos ânions é maior para os compostos com grupos substituintes NH-tosilo. A maior acidez do NH ligado ao grupo tosilo (ordem de acidez: EtNH₂ < EtNH_iProp < EtNHTs), conferiu-lhe maior sensibilidade em relação aos outros grupos substituintes (ver grupos na figura 59).

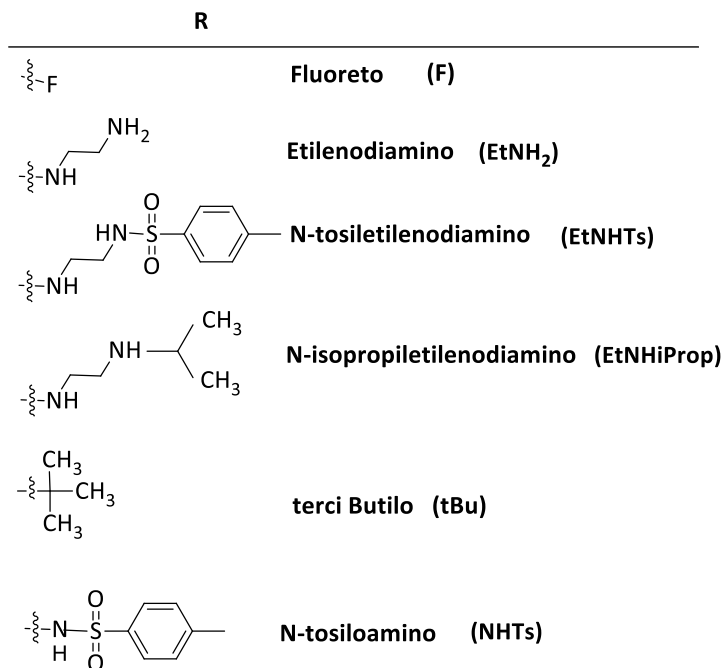


Figura 59: Grupos substituintes nos compostos estudados.

A maior sensibilidade registada para porfirinas, hexafirinas e ftalocianinas foi para o ião fluoreto seguido pelo ião cloreto. Esta maior sensibilidade observada para o ião fluoreto deve-se à sua maior eletronegatividade, ao tamanho menor e à sua forma mais esférica.

Ainda na tabela 2 pode-se ver a seguinte ordem de sensibilidade das famílias dos compostos: Por < Hexa < Pc. A maior sensibilidade observada nas ftalocianinas deve-se à sua maior planaridade que permite obter uma melhor organização geométrica das moléculas sobre o cristal, porventura uma melhor ligação ao mesmo, e melhor acessibilidade na interação com o anião do que nas hexafirinas e porfirinas.

O número de grupos substituintes no anel da hexafirina são 6, em vez dos 4 para as porfirinas, o que justifica a maior sensibilidade das hexafirinas em relação às porfirinas.

A ordem de sensibilidade em cada família de compostos aos aniões foi a seguinte: (a) Por-(EtNH₂)₄ < Por-(EtNHiProp)₄ < Por-(EtNHTs)₄, (b) Hexa < Hexa-(EtNHiProp)₆ < Hexa-(EtNHTs)₆.

No caso da ftalocianina com grupos t-butilo a maior sensibilidade obteve-se com a ftalocianina de cobre, exceto para o NO₃⁻ e F⁻.

5.2.6. Constantes de equilíbrio de adsorção dos compostos com os aniões

Existindo uma dependência da sensibilidade do sensor com a quantidade do filme depositada sobre o cristal, também para o cálculo das constantes de equilíbrio de adsorção foram utilizados os cristais revestidos com as quantidades da tabela 1.

As figuras 60-88 que se seguem mostram exemplos das isotérmicas de adsorção dos compostos estudados usando o modelo de Langmuir. Os procedimentos e os arranjos experimentais foram descritos na secção 4.4.3. Os valores das constantes de equilíbrio de adsorção calculados a partir destes modelos estão indicados nas tabelas 3 e 4.

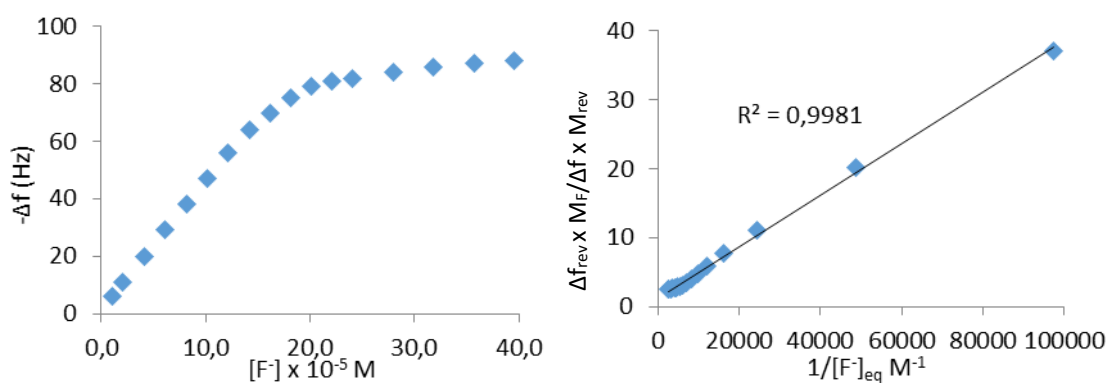


Figura 60: Isotérmica de adsorção da Hexa em contacto com diferentes concentrações do ião fluoreto.

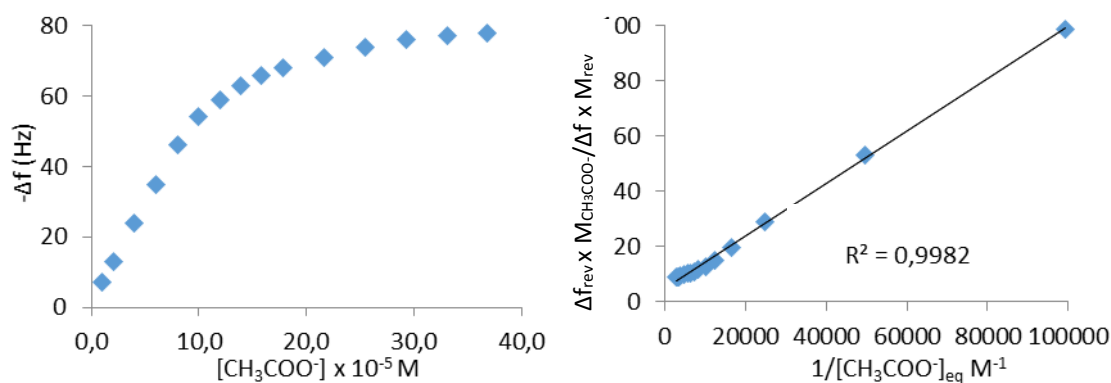


Figura 61: Isotérmica de adsorção da Hexa em contacto com diferentes concentrações do ião acetato.

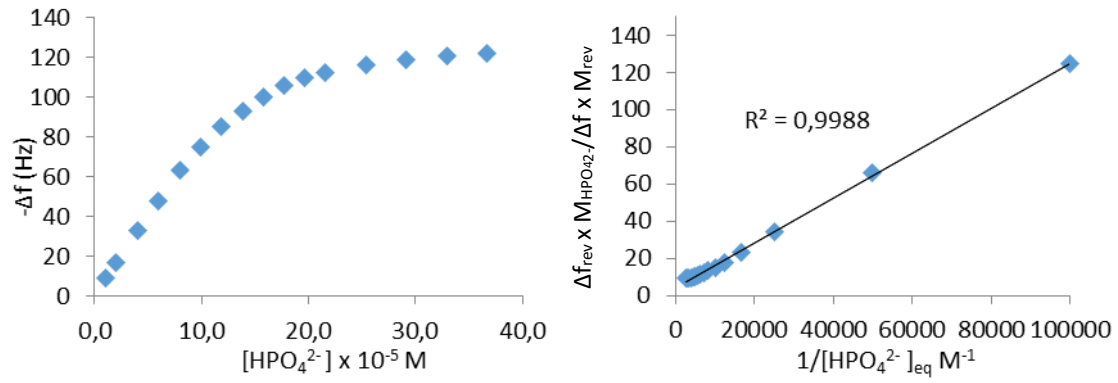


Figura 62: Isotérmica de adsorção da Hexa em contacto com diferentes concentrações do ião hidrogenofosfato.

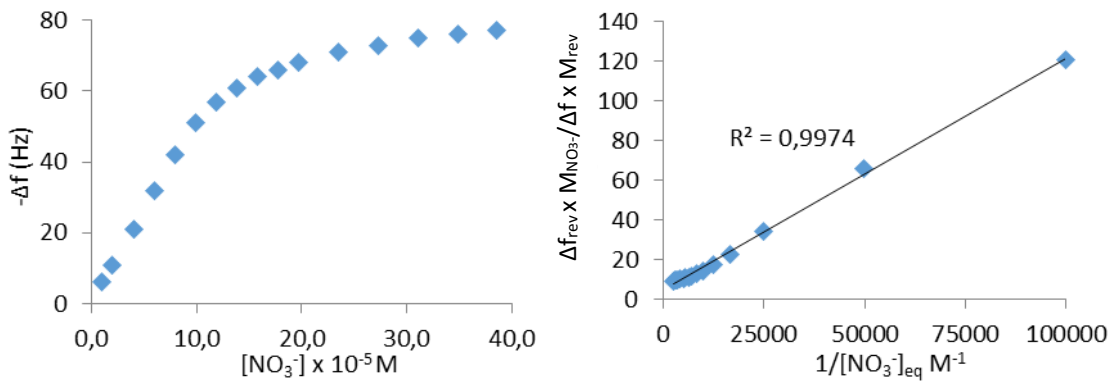


Figura 63: Isotérmica de adsorção da Hexa em contacto com diferentes concentrações do ião nitrato.

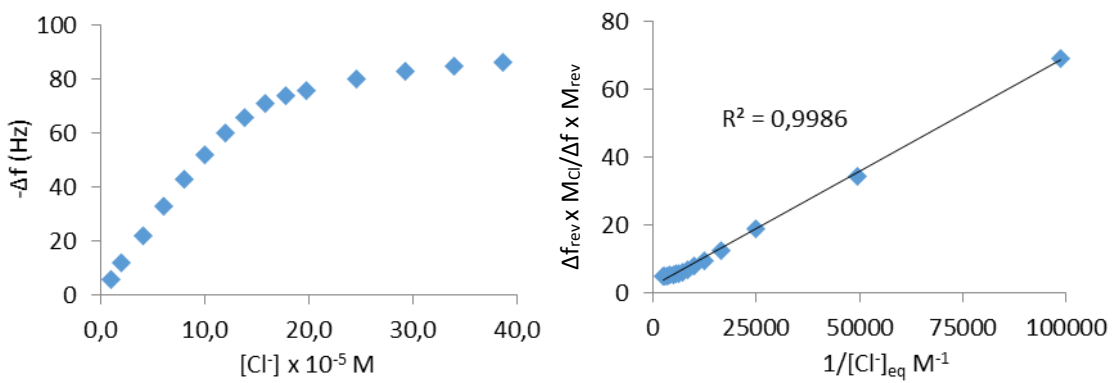


Figura 64: Isotérmica de adsorção da Hexa em contacto com diferentes concentrações do ião cloreto.

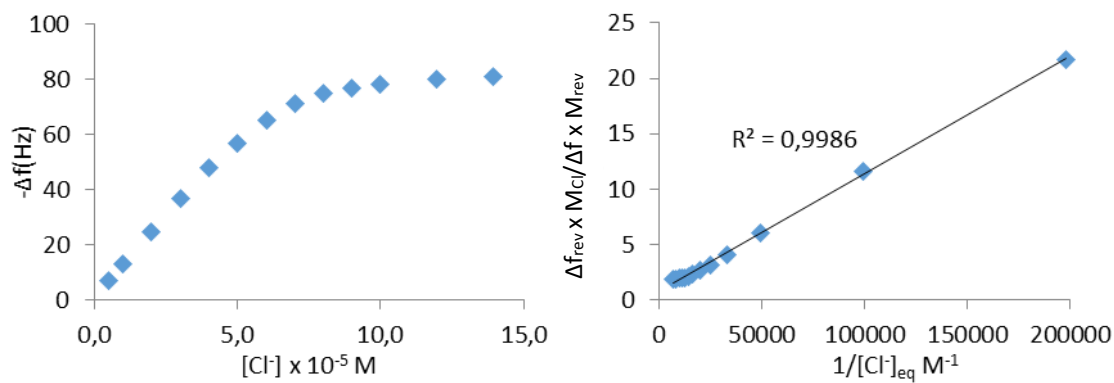


Figura 65: Isotérmica de adsorção da Hexa-(EtNHTs)₆ em contacto com diferentes concentrações do ião cloreto.

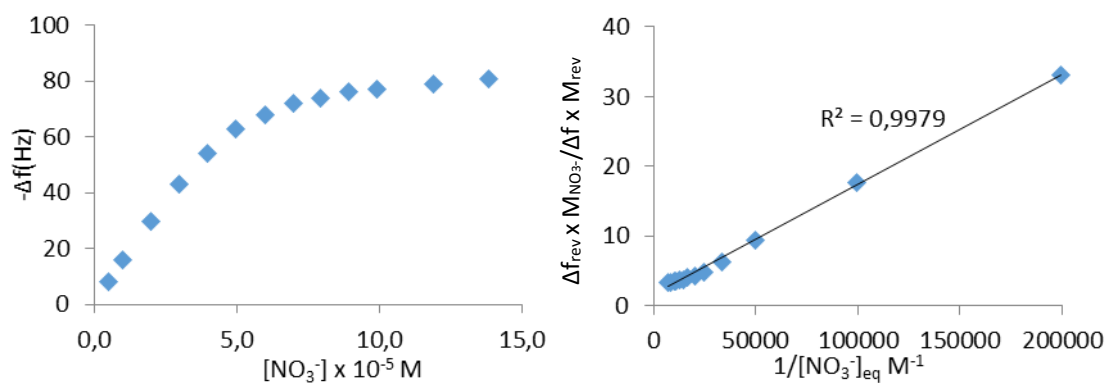


Figura 66: Isotérmica de adsorção da Hexa-(EtNHTs)₆ em contacto com diferentes concentrações do ião nitrato.

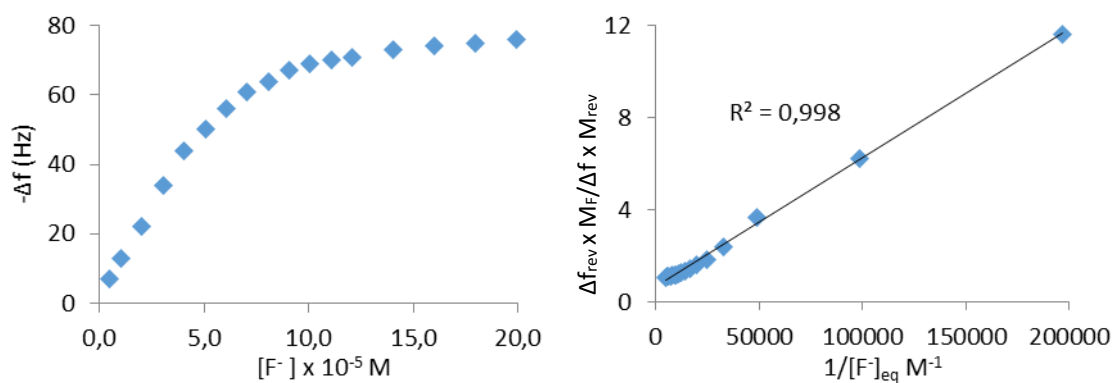


Figura 67: Isotérmica de adsorção da Hexa-(EtNHTs)₆ em contacto com diferentes concentrações do ião fluoreto.

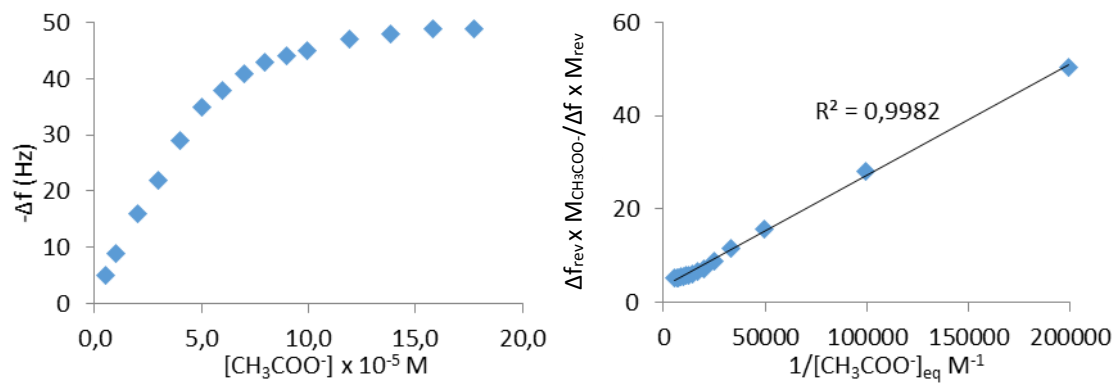


Figura 68: Isotérmica de adsorção da Hexa-(EtNHTs)₆ em contacto com diferentes concentrações do ião acetato.

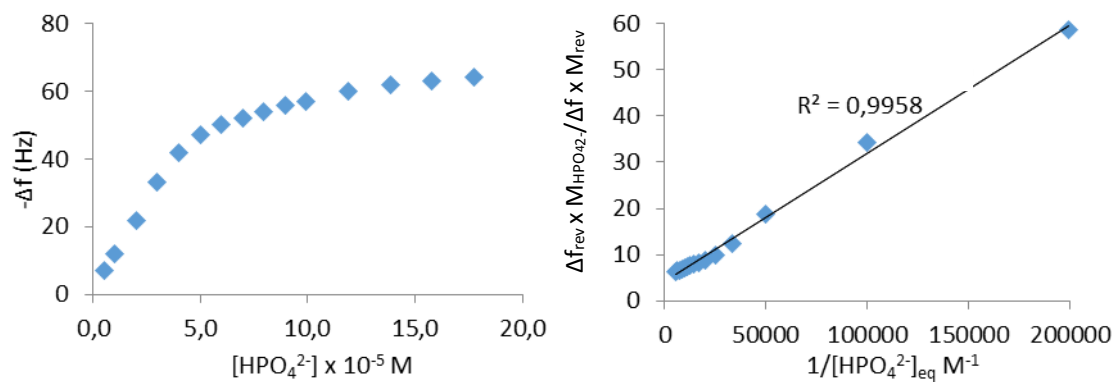


Figura 69: Isotérmica de adsorção da Hexa-(EtNHTs)₆ em contacto com diferentes concentrações do ião hidrogenofosfato.

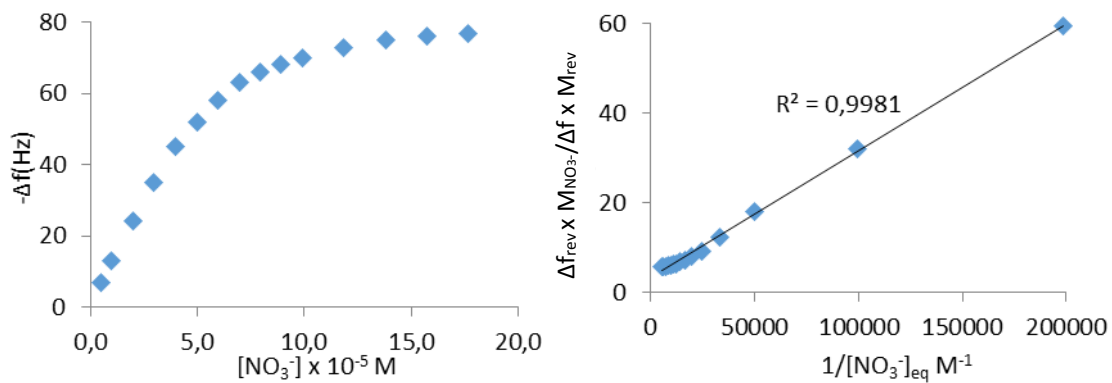


Figura 70: Isotérmica de adsorção da Hexa-(EtNH*i*Prop)₆ em contacto com diferentes concentrações do ião nitrato.

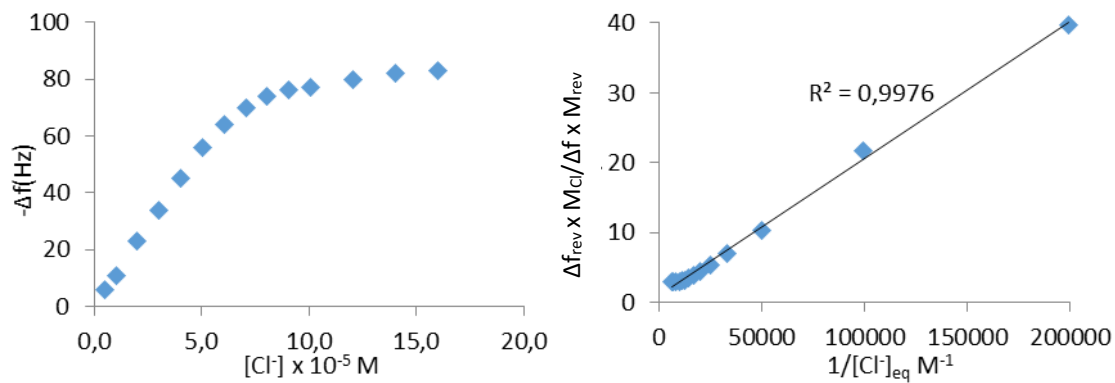


Figura 71: Isotérmica de adsorção da Hexa-(EtNHIProp)₆ em contacto com diferentes concentrações do ião cloreto.

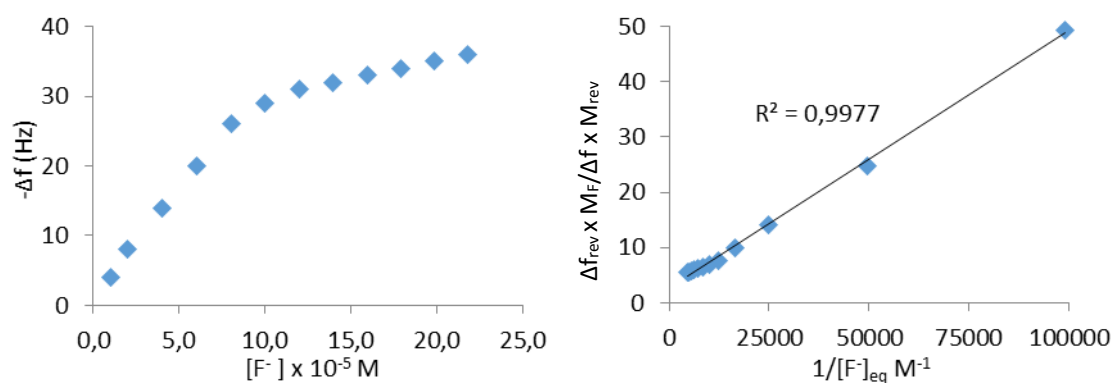


Figura 72: Isotérmica de adsorção da Hexa-(EtNHIProp)₆ em contacto com diferentes concentrações do ião fluoreto.

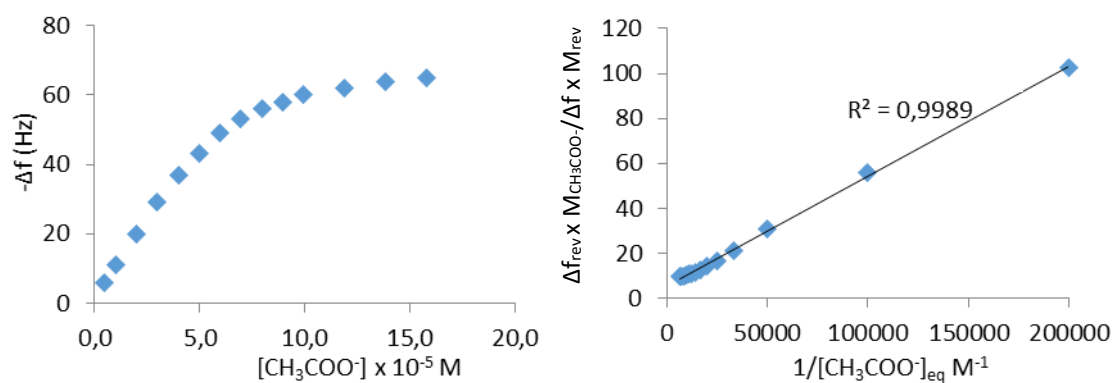


Figura 73: Isotérmica de adsorção da Hexa-(EtNHIProp)₆ em contacto com diferentes concentrações do ião acetato.

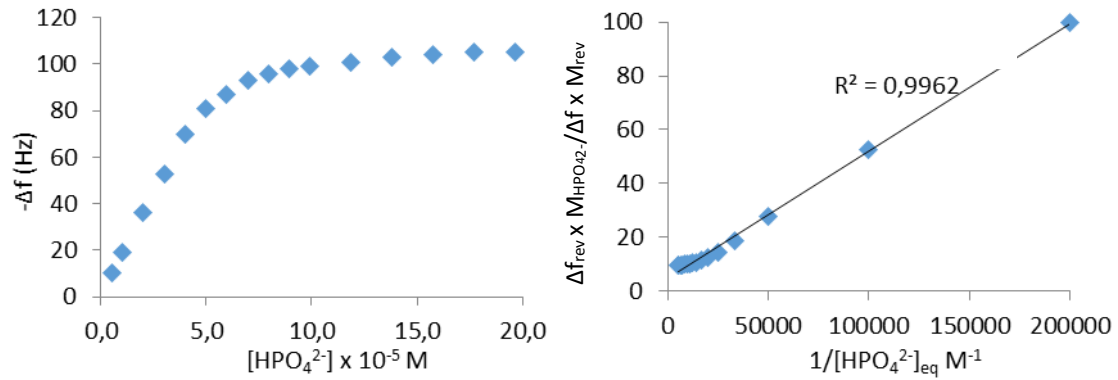


Figura 74: Isotérmica de adsorção da Hexa-(EtNH_iProp)₆ em contacto com diferentes concentrações do ião hidrogenofosfato.

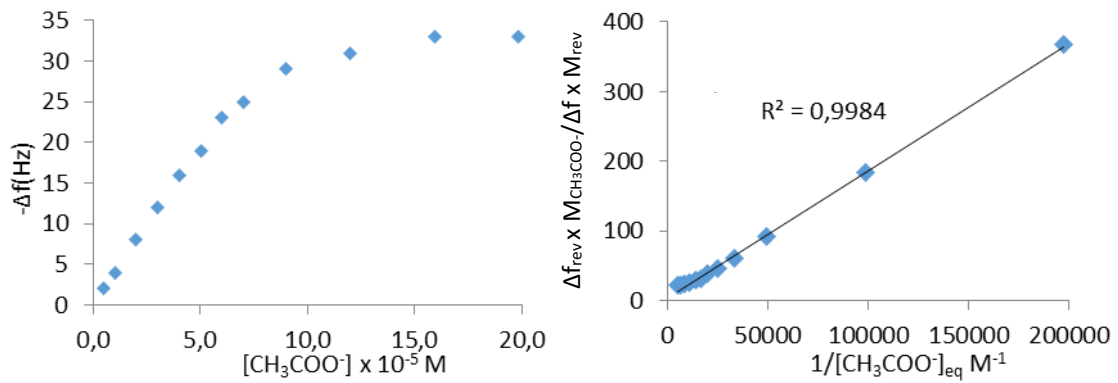


Figura 75: Isotérmica de adsorção da Pc-(tBu)₄ em contacto com diferentes concentrações do ião acetato.

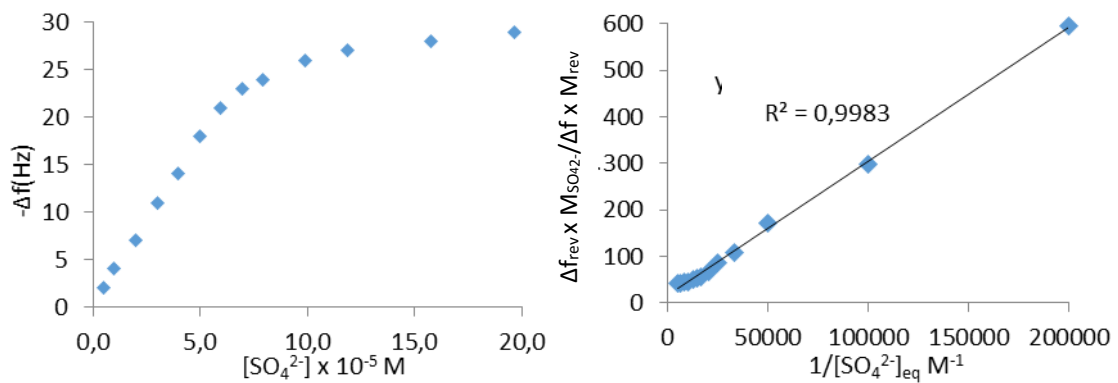


Figura 76: Isotérmica de adsorção da Pc-(tBu)₄ em contacto com diferentes concentrações do ião sulfato.

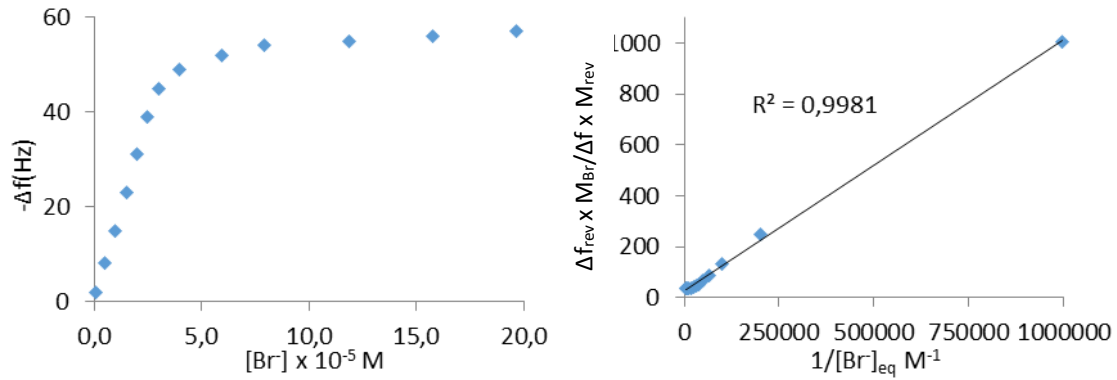


Figura 77: Isotérmica de adsorção da $\text{ZnPc}-(\text{tBu})_4$ em contacto com diferentes concentrações do ião brometo.

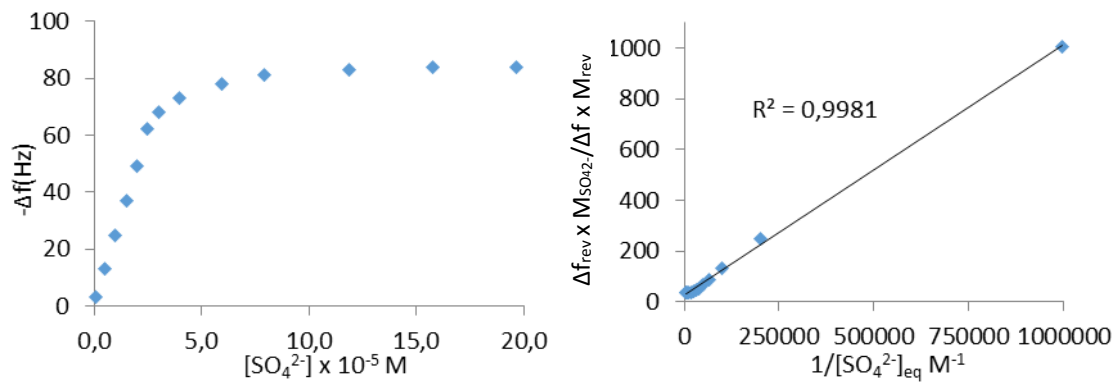


Figura 78: Isotérmica de adsorção da $\text{ZnPc}-(\text{tBu})_4$ em contacto com diferentes concentrações do ião sulfato.

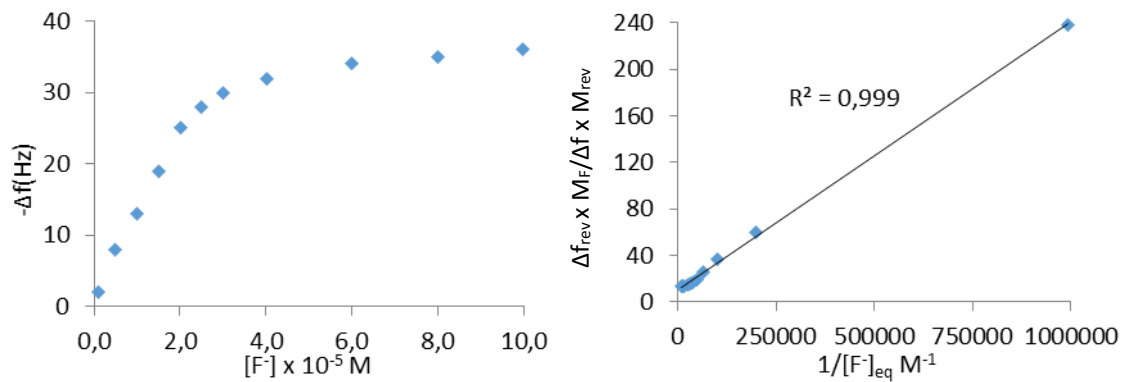


Figura 79: Isotérmica de adsorção da $\text{ZnPc}-(\text{tBu})_4$ em contacto com diferentes concentrações do ião fluoreto.

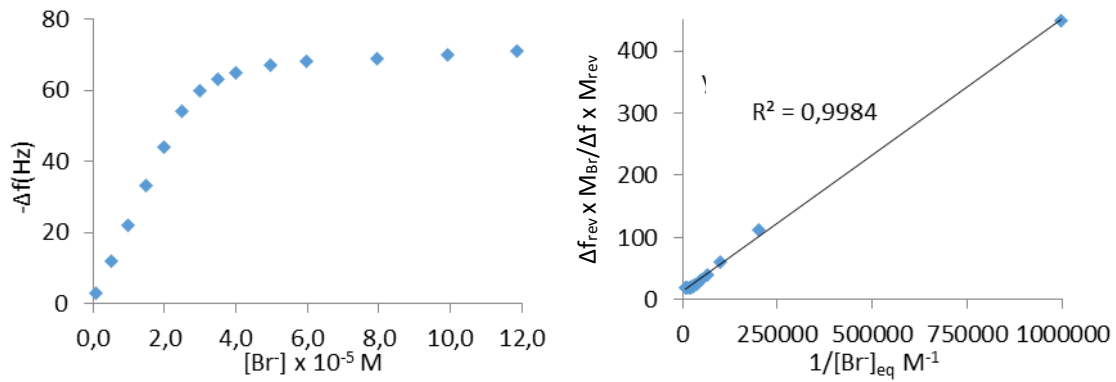


Figura 80: Isotérmica de adsorção da CuPc-(tBu)₄ em contacto com diferentes concentrações do ião brometo.

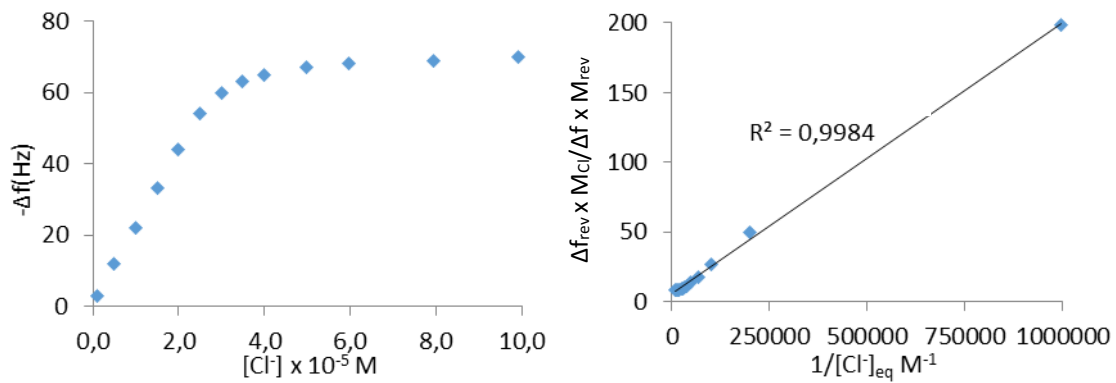


Figura 81: Isotérmica de adsorção da CuPc-(tBu)₄ em contacto com diferentes concentrações do ião cloreto.

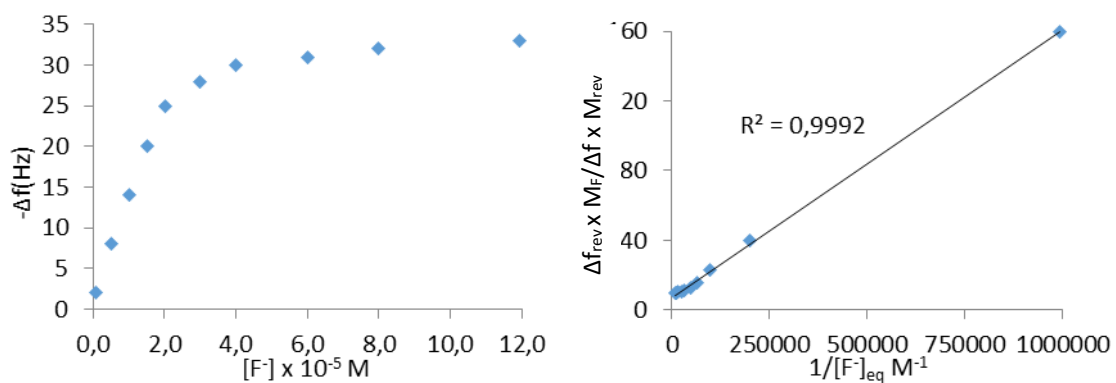


Figura 82: Isotérmica de adsorção da CuPc-(tBu)₄ em contacto com diferentes concentrações do ião fluoreto.

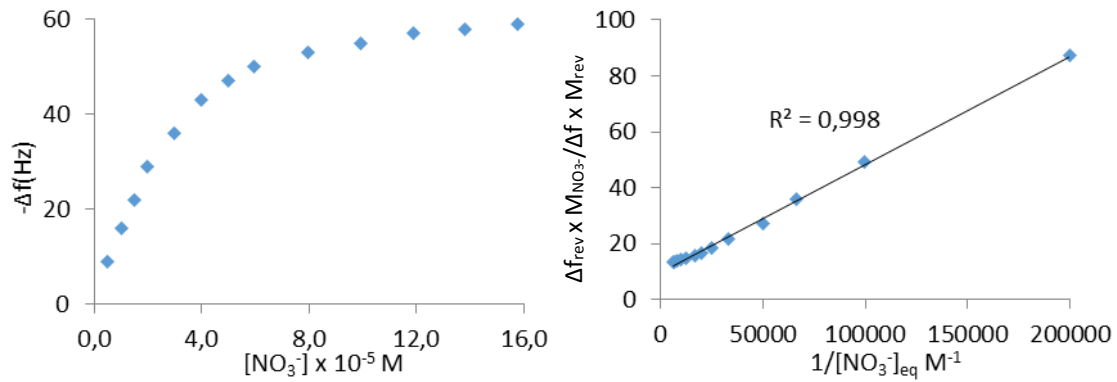


Figura 83: Isotérmica de adsorção da MgPc-(NHTs)₄ em contacto com diferentes concentrações do ião nitrato.

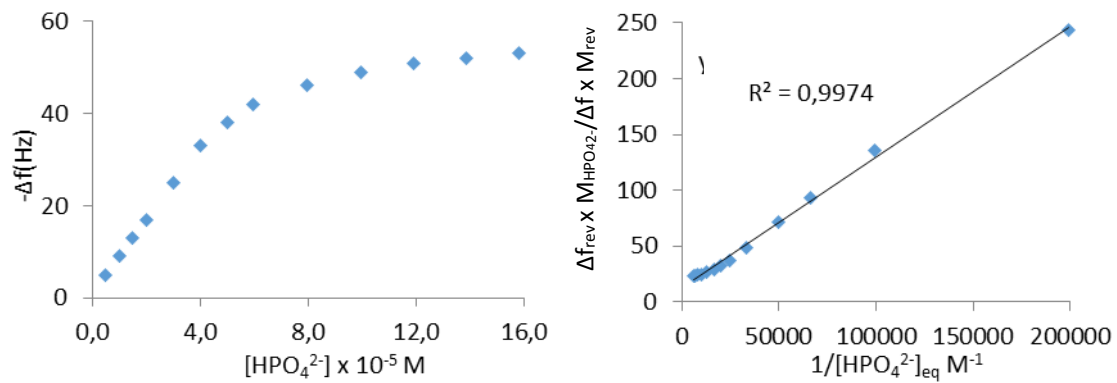


Figura 84: Isotérmica de adsorção da MgPc-(NHTs)₄ em contacto com diferentes concentrações do ião hidrogenofosfato.

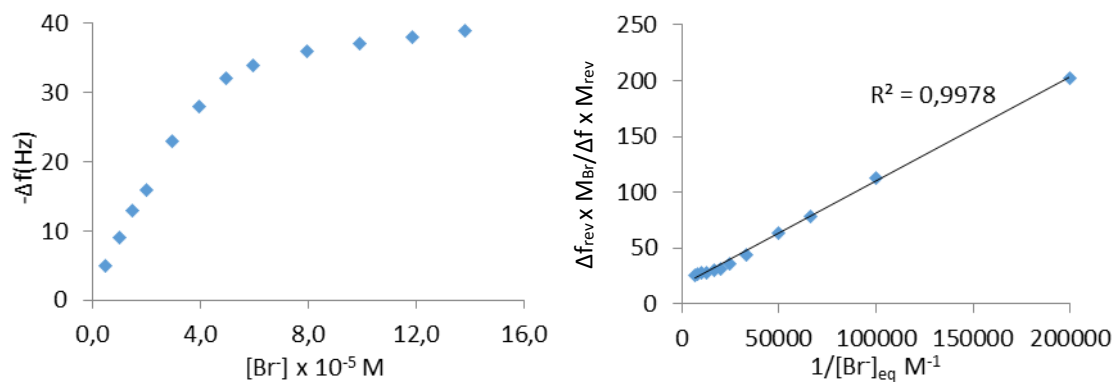


Figura 85: Isotérmica de adsorção da MgPc-(NHTs)₄ em contacto com diferentes concentrações do ião brometo.

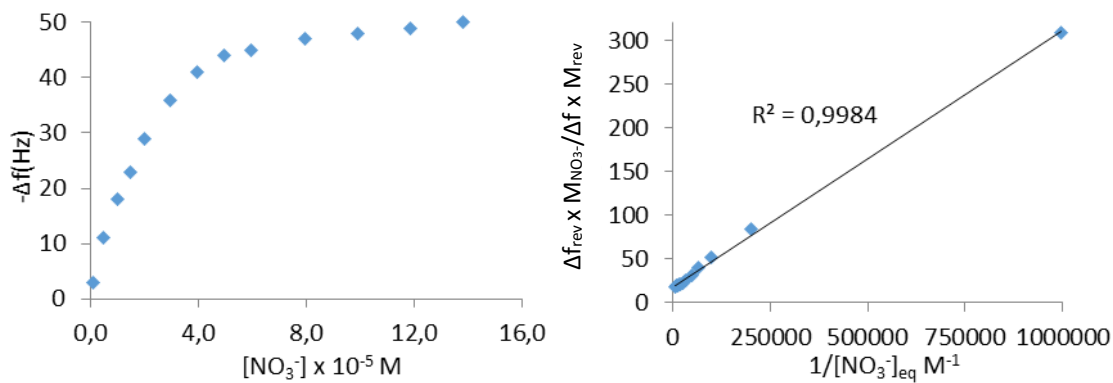


Figura 86: Isotérmica de adsorção da ZnPc-(NHTs)₄ em contacto com diferentes concentrações do ião nitrato.

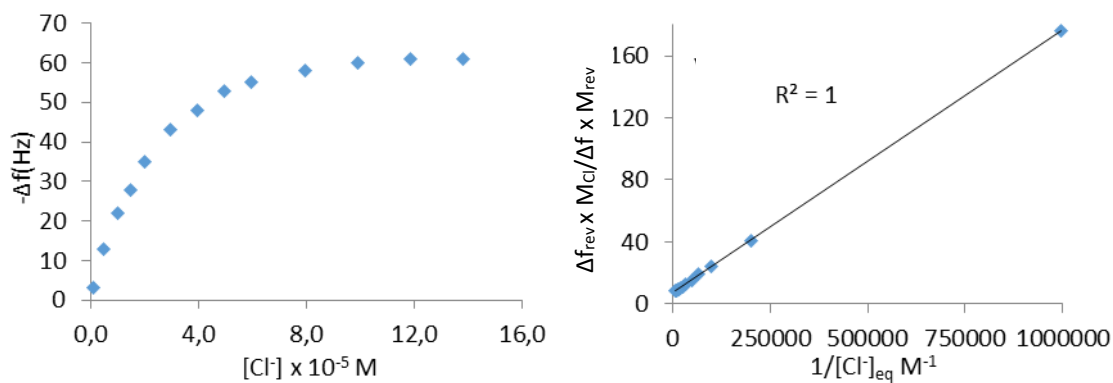


Figura 87: Isotérmica de adsorção da ZnPc-(NHTs)₄ em contacto com diferentes concentrações do ião cloreto.

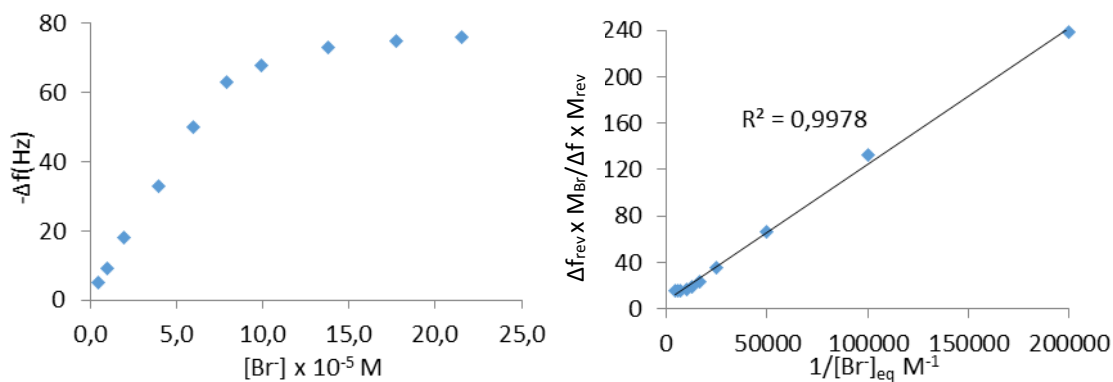


Figura 88: Isotérmica de adsorção da ZnPc-(NHTs)₄ em contacto com diferentes concentrações do ião brometo.

Como se pode verificar nas retas dos gráficos das figuras acima os valores dos coeficientes de determinação (R^2) mostram que as curvas das concentrações *versus* decréscimo da

frequência (isotérmicas) ajustam-se bem a um modelo linear de Langmuir. Na tabela 3 são apresentados os valores das constantes de equilíbrio de adsorção a 22° C (média de 3 réplicas) para as hexafirinas estudadas, na presença de diferentes aniões. Os dados da tabela 3 permitiram estudar o efeito dos grupos químicos substituintes na sensibilidade.

Tabela 3: Constantes de adsorção a 22° C das hexafirinas com diferentes aniões em solução aquosa.

Hexafirina	F ⁻	CH ₃ COO ⁻	HPO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
Hexa	(8,95±0,83)×10 ⁶	(1,39±0,09)×10 ⁷	(1,14±0,06)×10 ⁷	(1,01±0,02)×10 ⁷	(1,15±0,02)×10 ⁷
Hexa-(EtNHTs) ₆	(7,27±0,65)×10 ⁷	(5,08±0,51)×10 ⁷	(5,33±0,41)×10 ⁷	(4,79±0,23)×10 ⁷	(4,41±0,17)×10 ⁷
Hexa-(EtNHiProp) ₆	(2,20±0,35)×10 ⁷	(4,17±0,48)×10 ⁷	(4,36±0,79)×10 ⁷	(2,82±0,08)×10 ⁷	(3,55±0,15)×10 ⁷

A partir da tabela 3 é possível concluir que a introdução dos grupos tosilo e isopropilo na estrutura da hexafirina fez aumentar as constantes de adsorção para todos os aniões estudados. A introdução dos grupos tosilo aumentou principalmente as constantes de adsorção para o anião fluoreto.

Na tabela 4 apresentam-se os valores das constantes de equilíbrio de adsorção a 22° C (média de 3 réplicas) para as ftalocianinas estudadas, na presença de diferentes aniões.

Tabela 4: Constantes de adsorção a 22° C das ftalocianinas com diferentes aniões em solução aquosa.

Anião	Pc-(tBu) ₄	ZnPc-(tBu) ₄	CuPc-(tBu) ₄	MgPc-(NHTs) ₄	ZnPc-(NHTs) ₄
NO ₃ ⁻	(1,38±0,10)×10 ⁷	(1,50±0,11)×10 ⁷	(2,83±0,16)×10 ⁷	(4,18±0,04)×10 ⁷	(7,92±0,06)×10 ⁷
Br ⁻	(2,20±0,07)×10 ⁷	(2,87±0,15)×10 ⁷	(3,51±0,17)×10 ⁷	(3,36±0,02)×10 ⁷	(1,69±0,05)×10 ⁷
Cl ⁻	(1,66±0,02)×10 ⁷	(3,23±0,19)×10 ⁷	(3,57±0,17)×10 ⁷	(3,64±0,04)×10 ⁷	(6,45±0,17)×10 ⁷
SO ₄ ²⁻	(1,05±0,01)×10 ⁷	(2,97±0,17)×10 ⁷	(2,73±0,08)×10 ⁷	(4,67±0,08)×10 ⁷	(8,88±0,14)×10 ⁷
F ⁻	(1,57±0,07)×10 ⁷	(4,65±0,23)×10 ⁷	(5,08±0,09)×10 ⁷	(3,18±0,02)×10 ⁷	(5,14±0,02)×10 ⁷
HPO ₄ ²⁻	(6,82±0,05)×10 ⁶	(2,08±0,13)×10 ⁷	(4,08±0,18)×10 ⁷	(2,38±0,02)×10 ⁷	(5,58±0,03)×10 ⁷
CH ₃ COO ⁻	(9,05±0,02)×10 ⁶	(3,72±0,08)×10 ⁶	(2,25±0,23)×10 ⁷	(2,63±0,01)×10 ⁷	(2,98±0,13)×10 ⁷

Da tabela 4 pode-se concluir que a introdução do metal no interior da ftalocianina aumenta a sensibilidade do sensor em relação às ftalocianinas sem metal (com exceção do ião acetato e do ião brometo no caso da ftalocianina de zinco). A introdução de iões metálicos com tamanhos atômicos aproximadamente iguais ao tamanho da cavidade do diâmetro interior do anel melhoram a planaridade da molécula devido ao aumento da simetria de *D*_{2h} da ftalocianina sem metal para *D*_{4h} da ftalocianina com metal. A presença do metal no

interior do microciclo aumentou de um modo geral a afinidade da ftalocianina recetora aos aniões e como consequência aumentou a sensibilidade do sensor.

A ftalocianina sem metal, $Pc-(tBu)_4$, apresentou (com exceção do ião acetato) menor afinidade aos aniões do que as de cobre e zinco ($CuPc-(tBu)_4$ e $ZnPc-(tBu)_4$). A afinidade da ftalocianina de cobre ($CuPc-(tBu)_4$) foi ligeiramente maior do que a de zinco ($ZnPc-(tBu)_4$) para todos os aniões com exceção dos iões sulfato e cloreto para os quais os valores não são estatisticamente diferentes.

Também no caso das ftalocianinas a introdução do grupo tosilo levou a um aumento na sensibilidade para todos os aniões à exceção do ião brometo. Comparando as constantes de adsorção das ftalocianinas $MgPc-(NHTs)_4$ e $ZnPc-(NHTs)_4$, da tabela 4, pode-se concluir que a $ZnPc-(NHTs)_4$ apresenta maior afinidade com todos os aniões com exceção do ião brometo.

A ftalocianina $ZnPc-(tBu)_4$ apresenta menor afinidade com os aniões do que a $ZnPc-(NHTs)_4$, devido à impossibilidade de interação nos substituintes t-butilo enquanto $ZnPc-(NHTs)_4$ possui múltiplos sítios de ligações com os aniões.

5.2.7. Ligação da ftalocianina de cobre com grupos NH-tosilo ao fluoreto

Com a finalidade de saber o sítio de ligação na estrutura da ftalocianina com o anião foi utilizada a espectroscopia no infravermelho por transformadas de Fourier “FTIR” e a espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível “UV-Vis”. O conhecimento do sítio de interação do composto com o anião ajuda a compreender a sensibilidade deste composto para o referido anião. O ião fluoreto escolhido é básico e é relativamente pequeno e esférico. A ftalocianina $CuPc-(NHTs)_4$ está representada na figura 89.

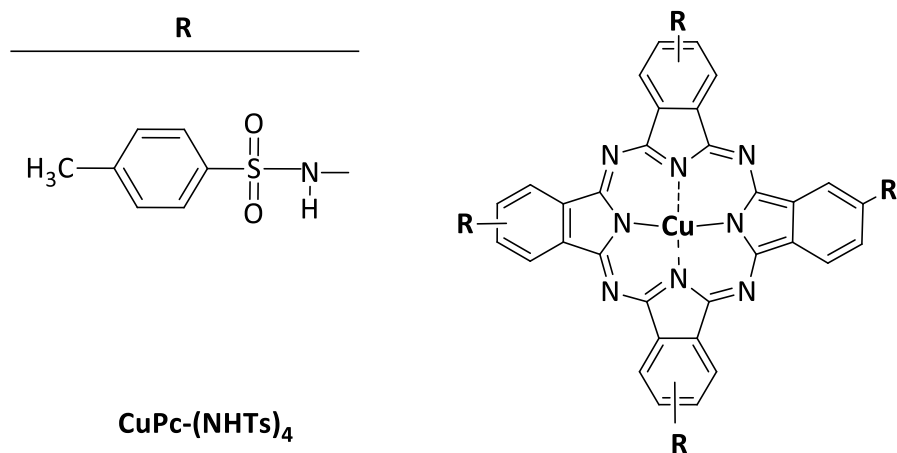
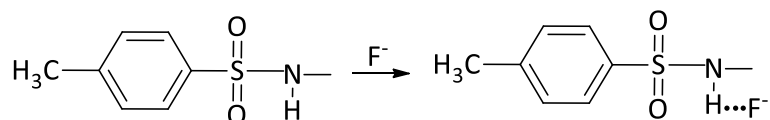


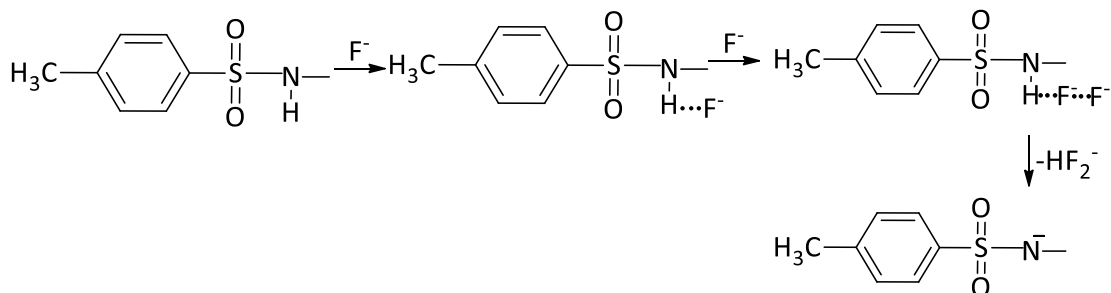
Figura 89: Estrutura da ftalocianina CuPc-(NHTs)₄ objecto dos estudos espectroscópicos.

Observando a estrutura desta ftalocianina, as possibilidades de ligação com o ião fluoreto são: (i) ligação com NH do grupo tosilo por pontes de hidrogénio, (ii) ligação com NH do grupo tosilo por pontes de hidrogénio seguida pela desprotonação do NH, formando um dímero muito estável, o HF₂⁻, (iii) coordenação com o metal central ou ainda (iv) uma combinação simultânea de (iii) e de (i) ou (ii) [5,53]. As equações químicas que se seguem apresentam os mecanismos propostos para estas ligações. A equação química (7) mostra o mecanismo para a formação de pontes de hidrogénio entre o ião fluoreto e o hidrogénio amídico (NHF) do grupo substituinte, após adição do ião fluoreto.



Equação química (7): Formação de pontes de hidrogénio entre os átomos de flúor e o hidrogénio amídico do grupo substituinte NH-tosilo da ftalocianina CuPc-(NHTs)₄.

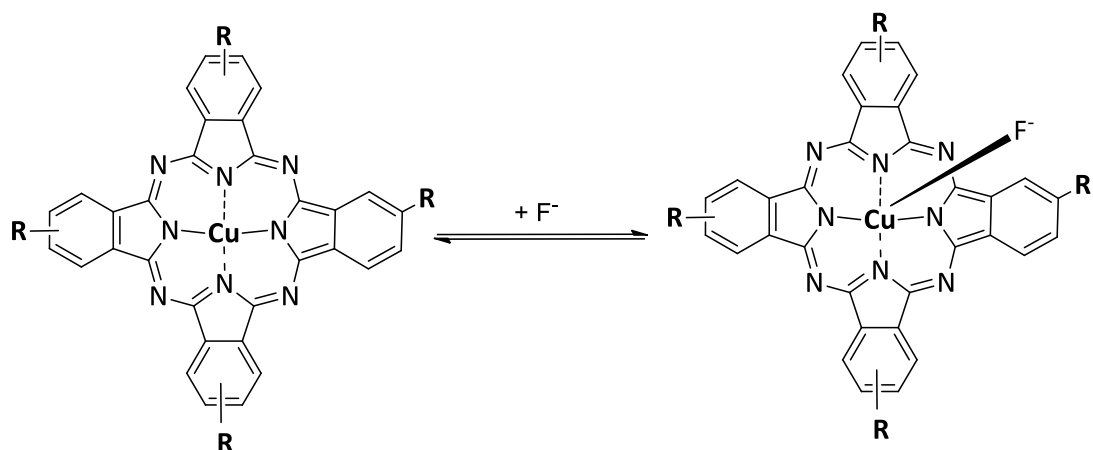
A equação química (8) representa o envolvimento de um segundo fluoreto na ligação por pontes de hidrogénio ao hidrogénio amídico (NHF) do grupo substituinte [78].



Equação química (8): Mecanismo de desprotonação do NH para a formação de uma amina terciária.

O solvente orgânico pode promover a desprotonação do NH [4], com formação de um dímero muito estável, o HF_2^- [78,79] e consequente formação de uma amina terciária.

A equação química (9) representa o esquema da coordenação do íon fluoreto com o centro metálico da ftalocianina, $\text{CuPc}-(\text{NHTs})_4$.



Equação química (9): Esquema da coordenação do íon fluoreto com o metal cobre no centro da ftalocianina.

O centro metálico da metalo-ftalocianina atua como ácido de Lewis coordenando com o íon fluoreto.

A seguir são apresentados os espectros FTIR da ftalocianina $\text{CuPc}-(\text{NHTs})_4$, antes e depois da interação com o íon fluoreto, em solução aquosa e num solvente orgânico (tetrahidrofurano). A figura 90 apresenta o espectro da $\text{CuPc}-(\text{NHTs})_4$ antes da interação com o íon fluoreto, onde estão destacadas as bandas $\text{S}=\text{O}$, $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ e $\text{N}-\text{H}$. O espectro foi obtido com o composto depositado numa placa metálica.

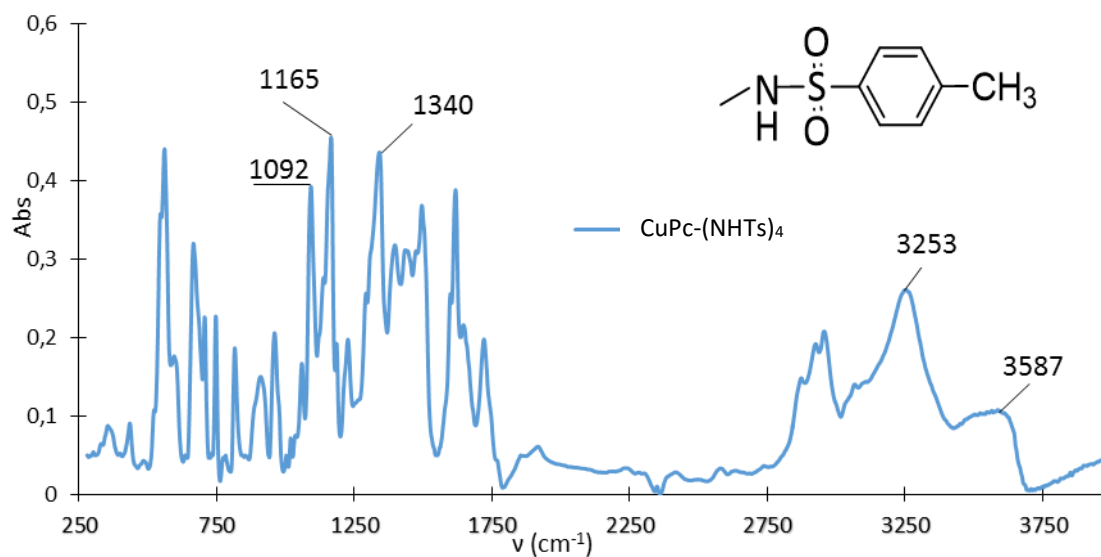


Figura 90: Espectro da CuPc-(NHTs)₄ no estado sólido.

O grupo SO₂ apresenta um acoplamento vibracional gerando duas bandas de absorção de alongação simétrica a 1165 cm⁻¹ e assimétrica a 1340 cm⁻¹. A banda de alongação S=O pode ver-se a 1092 cm⁻¹. As bandas de alongação envolvendo átomos leves como o H absorvem a frequências relativamente altas, e no espectro observam-se as bandas de alongação do N-H secundário a 3253 cm⁻¹ (livre) e a 3587 cm⁻¹ (pontes de hidrogénio N-H intramoleculares) [5,80,81].

A figura 91 apresenta os espectros da ftalocianina CuPc-(NHTs)₄ depositada na placa metálica, antes e depois da interação com ião fluoreto em solução aquosa.

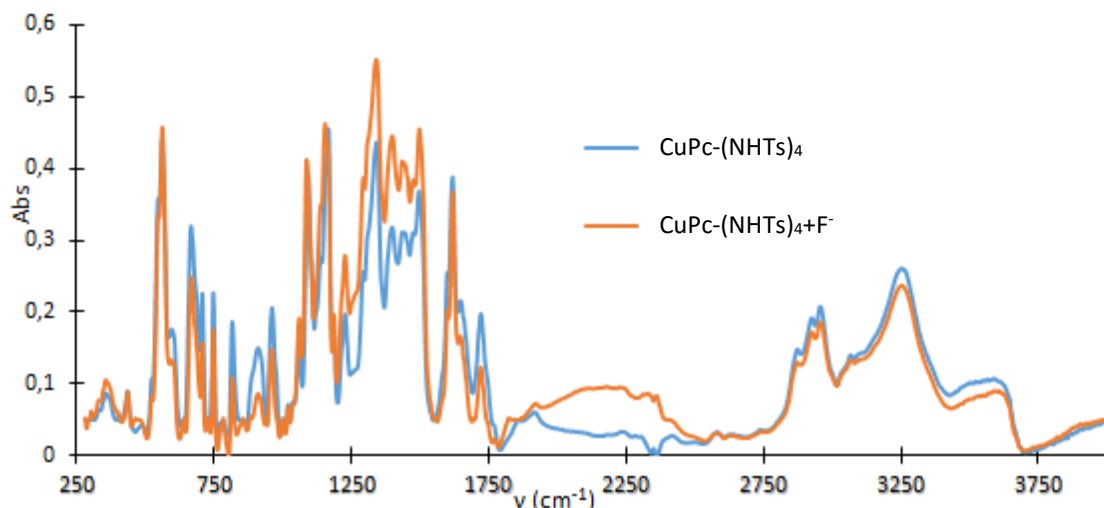


Figura 91: Espectros da ftalocianina CuPc-(NHTs)₄ antes e depois da interação com íon fluoreto (250 a 4000 cm⁻¹) em solução aquosa.

Para uma melhor visualização os espectros da figura 91 foram subdivididos em 3 intervalos. A figura 92 que se segue apresenta a comparação dos espectros da ftalocianina CuPc-(NHTs)₄ antes e depois da interação com íon fluoreto em solução aquosa na região compreendida entre 250 a 1050 cm⁻¹. As bandas observadas entre 400 e 700 cm⁻¹ são atribuídas às vibrações de interação entre o anel benzênico e o anel pirrólico e as bandas entre 700 a 1000 cm⁻¹ são atribuídas às vibrações do esqueleto da ftalocianina (C-H, C-C, C-N, Metal-ligando) [82-84].

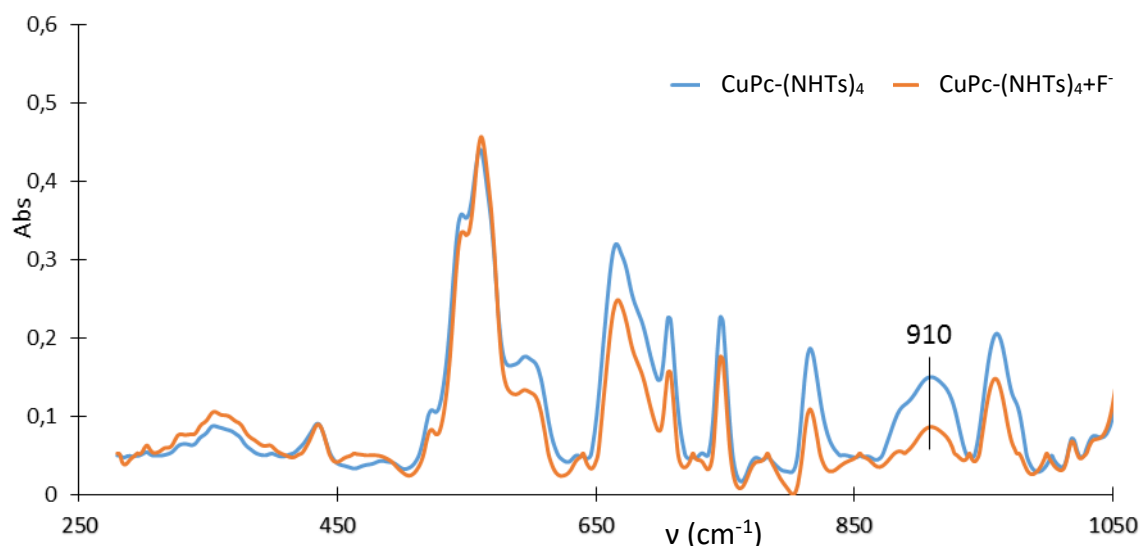


Figura 92: Espectros da ftalocianina CuPc-(NHTs)₄ antes e depois da interação com íon fluoreto (250 a 1050 cm⁻¹) em solução aquosa.

Os espectros FTIR das ftalocianinas com centros metálicos são caracterizados pela presença de uma banda de deformação Metal-Pc $\approx 910\text{ cm}^{-1}$, ausente na ftalocianina livre [84,85]. Esta banda baixou significativamente de intensidade de absorção em contacto com o ião fluoreto, indiciando a coordenação do metal com o ião fluoreto. A diminuição das absorvências das bandas 665, 706, 746, 816 e 960 cm^{-1} , atribuídas às vibrações do macrociclo da ftalocianina deveu-se ao rearranjo do esqueleto que a estrutura do macrociclo da ftalocianina adota depois da ligação com o anião.

A figura 93 que se segue apresenta a comparação dos espectros da ftalocianina CuPc-(NHTs)₄ antes e depois da interação com ião fluoreto em solução aquosa na região compreendida entre 1000 a 1800 cm^{-1} . Nos espectros pode-se ver o deslocamento das bandas S=O (1092 cm^{-1}) e O=S=O (1165 cm^{-1}) para baixas frequências provocado pelo ião fluoreto.

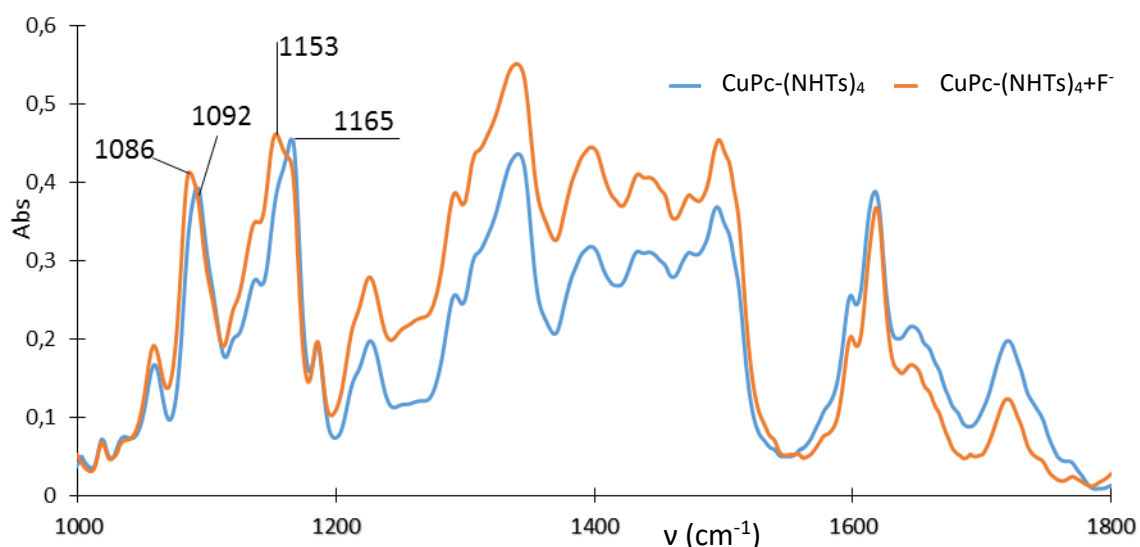


Figura 93: Espectros da ftalocianina CuPc-(NHTs)₄ antes e depois da interação com ião fluoreto ($1000\text{ a }1800\text{ cm}^{-1}$) em solução aquosa.

Deste espectro pode-se observar que, após a interação da ftalocianina com o ião fluoreto em solução aquosa, enquanto a banda de absorção de alongação do O=S=O assimétrica a 1340 cm^{-1} mantém a sua posição inalterada, a banda de alongação do O=S=O simétrica a 1165 cm^{-1} e a banda de alongação S=O a 1092 cm^{-1} sofrem um desvio de -12 e -6 cm^{-1} , respetivamente, ambos para menores frequências.

O desvio observado nas bandas O=S=O e S=O deve-se à sua sensibilidade aos efeitos indutivos. A diminuição da frequência de vibração que se observa nestas bandas deve-se ao aumento da basicidade do grupo O=S=O ao interagir com o ião fluoreto da vizinhança com eletronegatividade alta. Esta interação diminui a força da ligação O=S=O e como consequência a frequência de vibração O=S=O diminui. Por outro lado a formação de pontes de hidrogénio intramoleculares com o oxigénio do grupo S=O [5] alongam a ligação S=O e diminuem a constante de força de elongação, resultando na diminuição da frequência de absorção [80,81].

A diminuição das bandas observadas entre 1300 a 1600 cm^{-1} correspondentes à vibração do metal-macro ciclo (grupos isoindole), é devida à nova estrutura que o macrociclo da ftalocianina adota após a ligação do anião ao metal central da ftalocianina.

A figura 94 que se segue apresenta a comparação dos espectros da ftalocianina CuPc-(NHTs)₄ antes e depois da interação com ião fluoreto em solução aquosa no intervalo compreendido entre 1800 a 4000 cm^{-1} . Nos espectros pode ver-se uma ligeira diminuição da banda do N-H secundário (3253 cm^{-1} e a 3587 cm^{-1}). Esta ligeira diminuição na intensidade de absorção é acompanhada pelas outras bandas vizinhas.

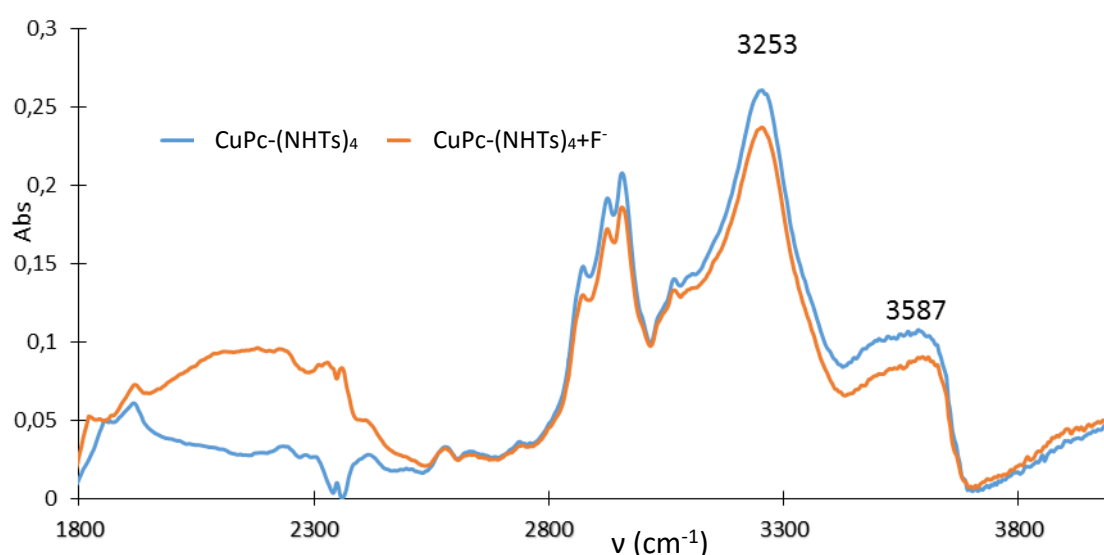


Figura 94: Espectros da ftalocianina CuPc-(NHTs)₄ depois da interação com ião fluoreto (1800 a 4000 cm^{-1}) em solução aquosa.

Desta figura 94 pode observar-se que as bandas de alongação do N-H secundário, a 3253 e a 3587 cm^{-1} , respetivamente, não alteraram a sua posição, após interação com o ião fluoreto em solução aquosa. Estes dados espectrais confirmam que a ligação do ião fluoreto à ftalocianina se realiza por pontes de hidrogénio, e são compatíveis com a equação química (7) proposta acima. As pontes de hidrogénio formadas deveram-se ao facto dos grupos NH das sulfonamidas poderem participar na formação de pontes de hidrogénio com o ião fluoreto. A figura 95 que se segue apresenta a comparação dos espectros da ftalocianina $\text{CuPc}-(\text{NHTs})_4$ antes e depois da interação com o ião fluoreto em tetrahidrofurano no intervalo compreendido entre 1800 a 4000 cm^{-1} . Nos espectros pode ver-se o desaparecimento da banda atribuída ao grupo N-H secundário.

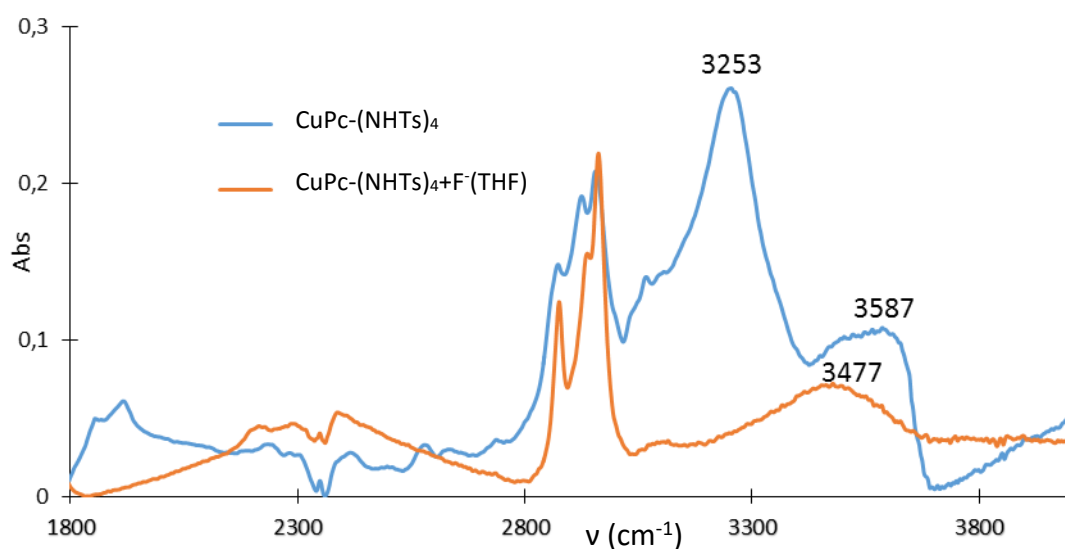


Figura 95: Espectro da ftalocianina $\text{CuPc}-(\text{NHTs})_4$ depois da interação com ião fluoreto (1800 a 4000 cm^{-1}) em solvente orgânico.

No espectro da figura 95, pode-se observar que a banda de alongação do grupo N-H a 3253 cm^{-1} desapareceu. O caráter sacador de eletrões do grupo SO_2 faz com que o azoto amídico ($-\text{SO}_2\text{NH}-$) se torne parcialmente eletropositivo e o hidrogénio relativamente ácido, aumentando a possibilidade de ligação do grupo NH com aniões de elevada basicidade como é o caso do ião fluoreto.

O desaparecimento da banda de alongação do grupo N-H secundário a 3253 cm^{-1} , no espectro da interação da $\text{CuPc}-(\text{NHTs})_4$ com ião fluoreto, deveu-se à desprotonação do N-

H ácido com a adição do ião fluoreto e à conseqüente formação de uma sulfonamida terciária que não absorve nessa região do infravermelho, uma vez que não tem o grupo N-H. Esta reação que levou à desprotonação do N-H pode ter sido ajudada pelo facto de em solvente orgânico (THF) os átomos das moléculas serem mais flexíveis do que nas interações em que a ftalocianina está depositada numa superfície e o ião em solução aquosa, em que a rigidez é maior. A desprotonação do NH após interação com o fluoreto leva, segundo o mecanismo proposto na equação química (8) acima, à formação de um dímero HF_2^- muito estável [78,79].

A figura 96 que se segue apresenta a comparação dos 3 espectros na zona (1700 a 4000 cm^{-1}) onde se situa a banda N-H. em solução aquosa (interação dá-se com a ftalocianina imobilizada na superfície da placa metálica) e em solvente orgânico (interação dá-se com a ftalocianina dissolvida em THF).

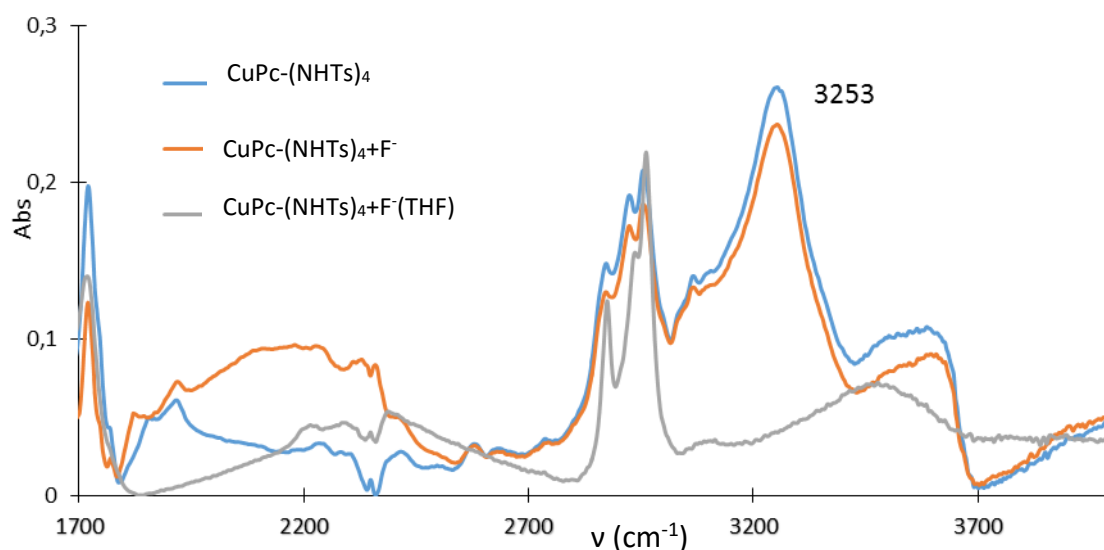


Figura 96: Espectros da ftalocianina $\text{CuPc}-(\text{NHTs})_4$ antes e depois da interação com ião fluoreto em solução aquosa e em solvente orgânico.

Os dados espectrais de FTIR permitiram concluir que o ião fluoreto interage com a ftalocianina $\text{CuPc}-(\text{NHTs})_4$ por meio do NH do grupo tosilo. Apesar da banda de deformação do Metal-Pc (Cu-N) ter baixado muito de absorção, que indicia uma coordenação do ião fluoreto com o metal no centro do anel da ftalocianina, estes espectros não permitem tirar qualquer conclusão definitiva quanto à possível interação com o centro metálico, porque a

vibração dos grupos Cu-F apareceria para frequências muito baixas, fora do alcance da técnica utilizada nesta tese.

As figuras 97 a 100 que se seguem apresentam os espectros de absorção molecular UV-Vis das ftalocianinas CuPc-(NHTs)₄ e CuPc-(tBu)₄ antes e depois da interação com o ião fluoreto em água e em tetrahidrofurano. A figura 97 apresenta os espectros do filme da ftalocianina de cobre, com grupos substituintes t-butilo, depositada numa lâmina de vidro e seca. O primeiro espectro foi tirado colocando a lâmina revestida com a ftalocianina em contacto com água e depois em contacto com uma solução aquosa do ião fluoreto.

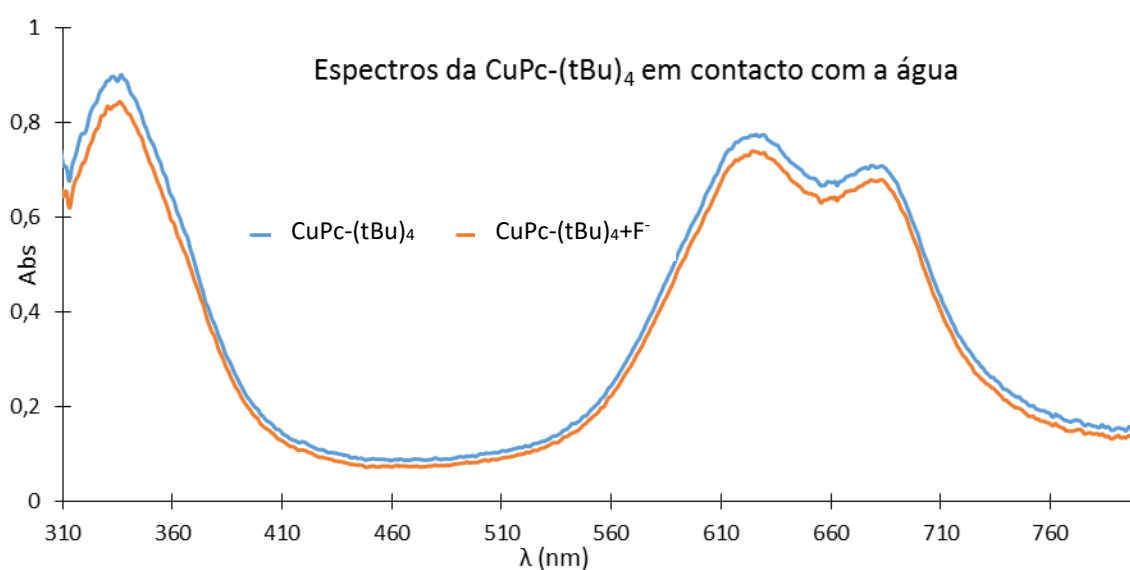


Figura 97: Espectros de absorção da CuPc-(tBu)₄ primeiro em contacto com água e depois em contacto com a solução aquosa do ião fluoreto.

As bandas observadas da CuPc-(tBu)₄ antes da interação com os aniões foram: banda B ou Soret a 338 nm, banda Q a 683 nm (monómero) e a 631 nm (espécies agregadas), praticamente com as mesmas intensidades relativas. A interação da ftalocianina CuPc-(tBu)₄ com o ião fluoreto não apresentou novas bandas, nem diferenças significativas nas absorvências das bandas existentes.

A figura 98 que se segue apresenta os espectros do filme da ftalocianina de cobre, com grupos substituintes t-butilo, antes e depois da interação com uma solução do ião fluoreto em tetrahidrofurano.

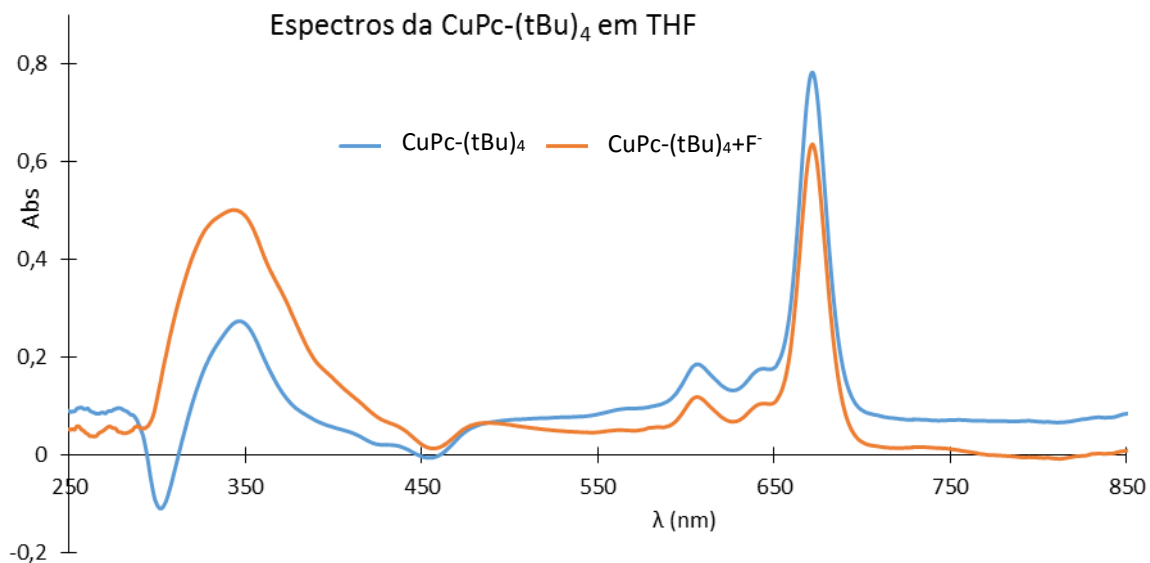


Figura 98: Espectros de absorção da CuPc-(tBu)₄ antes e depois da interação com o fluoreto em tetrahidrofurano.

As bandas observadas da CuPc-(tBu)₄ antes da interação com os aniões foram: banda B ou Soret a 347 nm, banda Q a 672 nm (monómero) e a 644 nm (espécies agregadas) de baixa intensidade. A interação da ftalocianina CuPc-(tBu)₄ com o ião fluoreto em solução orgânica não apresentou novas bandas, nem diferenças significativas nas absorvências das bandas.

Os espectros da CuPc-(tBu)₄, nas figuras 97e 98, não apresentaram diferenças na posição das suas bandas quer em água quer em solução orgânica após interação com o ião fluoreto.

A figura 99 que se segue apresenta os espectros do filme da ftalocianina de cobre, com grupos substituintes NH-tosilo, depositada numa lâmina de vidro e seco, primeiro em contacto com água e depois em contacto com a solução aquosa do ião fluoreto.

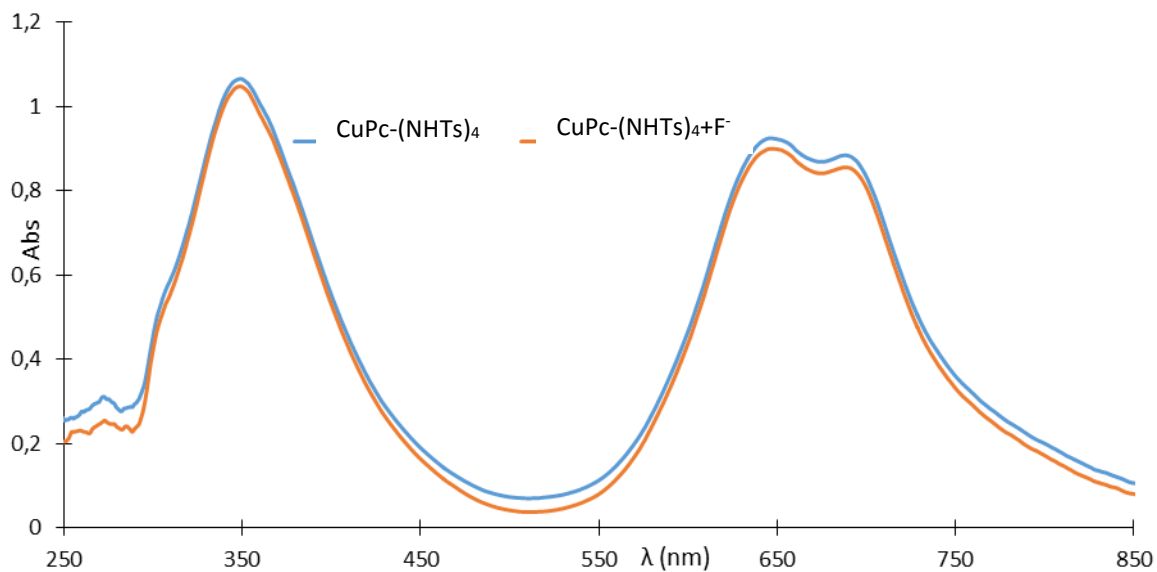


Figura 99: Espectros de absorção da CuPc-(NHTs)₄ primeiro em contacto com água e depois em contacto com a solução aquosa do íon fluoreto.

As bandas observadas da CuPc-(NHTs)₄ antes da interação com os aniões foram: banda B ou Soret a 349 nm, banda Q a 688 nm e a 646 nm (espécies agregadas) com intensidades semelhantes. A interação da ftalocianina CuPc-(NHTs)₄ com o íon fluoreto não apresentou novas bandas, nem diferenças significativas nas absorvências das bandas.

A figura 100 que se segue apresenta os espectros do filme da ftalocianina de cobre, com grupos substituintes NH-tosilo, em solução orgânica (tetrahidrofurano) e depois com uma solução do íon fluoreto em tetrahidrofurano.

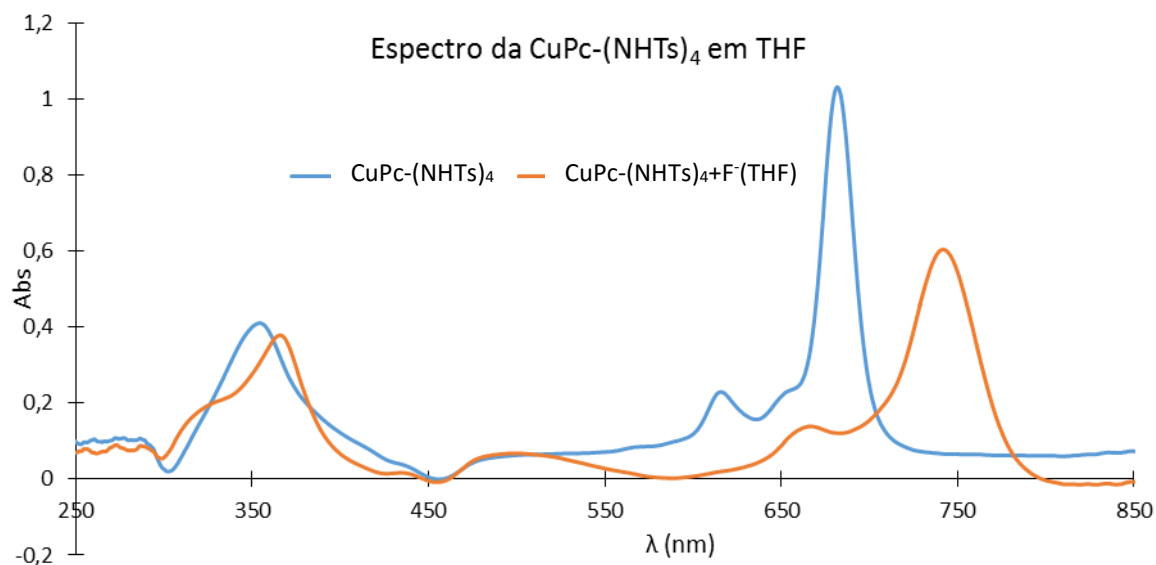


Figura 100: Espectros de absorção da CuPc-(NHTs)₄ antes e depois da interação com o fluoreto em tetrahidrofurano.

Os espectros da CuPc-(NHTs)₄ antes e depois da interação com o fluoreto em solvente orgânico, figura 100, apresentaram diferenças na posição das suas bandas. As bandas observadas da CuPc-(NHTs)₄ antes da interação com os aniões foram: banda B ou Soret a 354 nm, banda Q a 682 nm (monómero) e a 654 e 616 nm (ambas das espécies agregadas) de baixa intensidade. Após a interação da ftalocianina CuPc-(NHTs)₄ com o fluoreto observaram-se alterações significativas. As bandas a 616 nm e a 682 nm desapareceram e uma nova banda pode ser observada a 742 nm. Além das alterações na banda Q, a banda B também sofreu um desvio, passando de 354 para 366 nm.

O efeito batocrômico (desvio para o vermelho) observado na banda Q do espectro UV-Vis da CuPc-(NHTs)₄ é atribuído à desprotonação dos grupos NH-tosilo periféricos [5] durante a interação com o fluoreto. Este desvio para maiores comprimentos de onda da banda Q observado no espectro da solução da CuPc-(NHTs)₄ em contacto com o fluoreto em THF deve-se à extensão do sistema- π aromático da CuPc-(NHTs)₄ que resulta da desprotonação dos grupos NH-tosilo. Esta desprotonação da CuPc-(NHTs)₄ através dos grupos NH-tosilo produz a forma aniónica da ftalocianina e, neste caso, o par de eletrões não compartilhado dos átomos de azoto expande o sistema- π deslocalizado da CuPc-(NHTs)₄, resultando no deslocamento da banda Q para o vermelho [5].

No espectro da figura 100 pode-se ver ainda, entre a banda B e Q, uma banda nova, fraca e larga, a 498 nm que pode ser atribuída a transições $n-\pi^*$ [5]. Esta banda aparece porque o ião fluoreto é suficientemente básico para desprotonar a $\text{CuPc}-(\text{NHTs})_4$ por via dos grupos NH-tosilo. Esta desprotonação da ftalocianina produz formas aniónicas e aumenta o número de eletrões não compartilhados no átomo de azoto.

Analisando os espectros da $\text{CuPc}-(\text{tBu})_4$ e $\text{CuPc}-(\text{NHTs})_4$ podem ver-se mudanças no perfil dos espectros, após interação com o ião fluoreto, apenas em solvente orgânico, enquanto que em água não se observam mudanças significativas quer das intensidades das bandas quer nas suas posições. As alterações observadas no espectro UV-Vis da $\text{CuPc}-(\text{NHTs})_4$ são atribuídas à desprotonação dos grupos NH-tosilo periféricos durante a interação com o ião fluoreto em THF e podem servir como sinalização da interação recetor-anião no desenvolvimento de sensores óticos para aniões. Os mecanismos de formação de pontes de hidrogénio e desprotonação estão representados nas equações químicas (7) e (8) respetivamente. As duas ftalocianinas $\text{CuPc}-(\text{tBu})_4$ e $\text{CuPc}-(\text{NHTs})_4$ diferem no grupo químico substituinte (tercibutilo e NH-tosilo respetivamente), mas possuem o mesmo centro metálico. Estes resultados sugerem que o solvente orgânico mais básico, como o THF, promove a desprotonação no grupo (NH-tosilo) com capacidade de formar pontes de hidrogénio intramoleculares ou pontes de hidrogénio com o anião, deslocando esta banda de absorção para comprimentos de onda maiores.

O aparecimento de novas bandas e desaparecimento de outras no espectro UV-Vis da $\text{CuPc}-(\text{NHTs})_4$, após interação com o ião fluoreto, confirma o que foi observado nos espectros FTIR acima apresentados, podendo todas as alterações ser explicadas pela hipótese inicial da interação desta ftalocianina com o ião fluoreto se realizar por via dos grupos NH-tosilo, o que leva a pensar que a sensibilidade destas ftalocianinas com os aniões depende em grande parte do grupo químico substituinte na periferia do macrociclo e da basicidade do anião hospedeiro.

5.2.8. Seletividade do sensor (dispositivo) revestido com os compostos estudados

Para o estudo da seletividade foram feitas curvas de calibração da variação da frequência (Δf) em Hz *versus* concentração da solução padrão do anião em mg/L para cristais revestidos com as porfirinas, hexafirinas, ftalocianinas e com a rede metalo-orgânica estudadas. As figuras 101, 102 e 103 mostram as sensibilidades de cada um dos sensores revestidos com porfirinas aos diversos aniões.

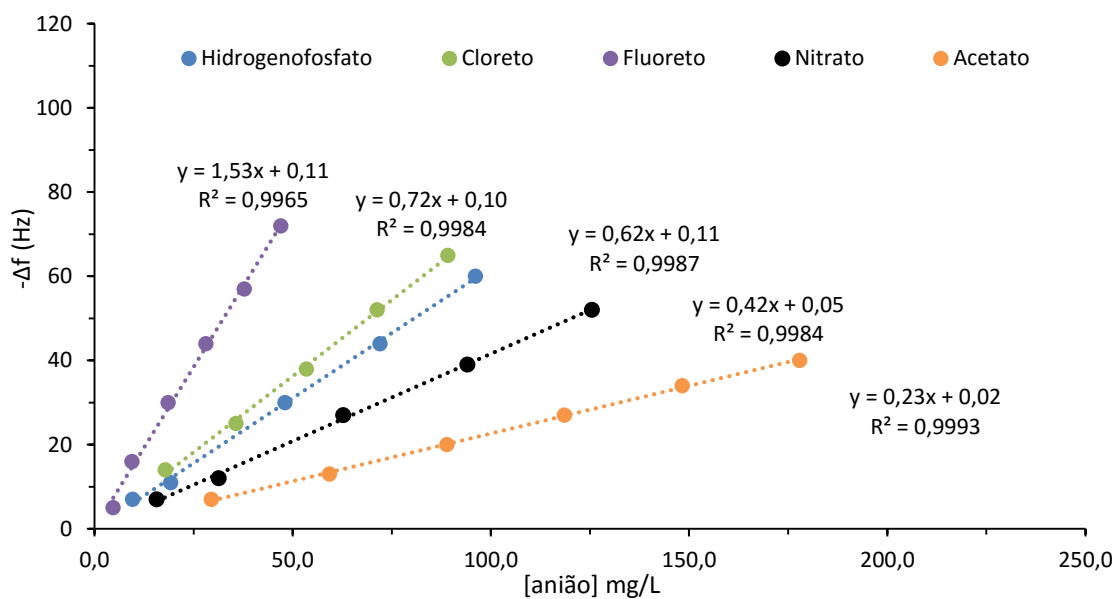


Figura 101: Respostas do sensor revestido com a Por-(EtNH₂)₄ ($\Delta f(\text{Hz}) = -29564$) aos diversos aniões.

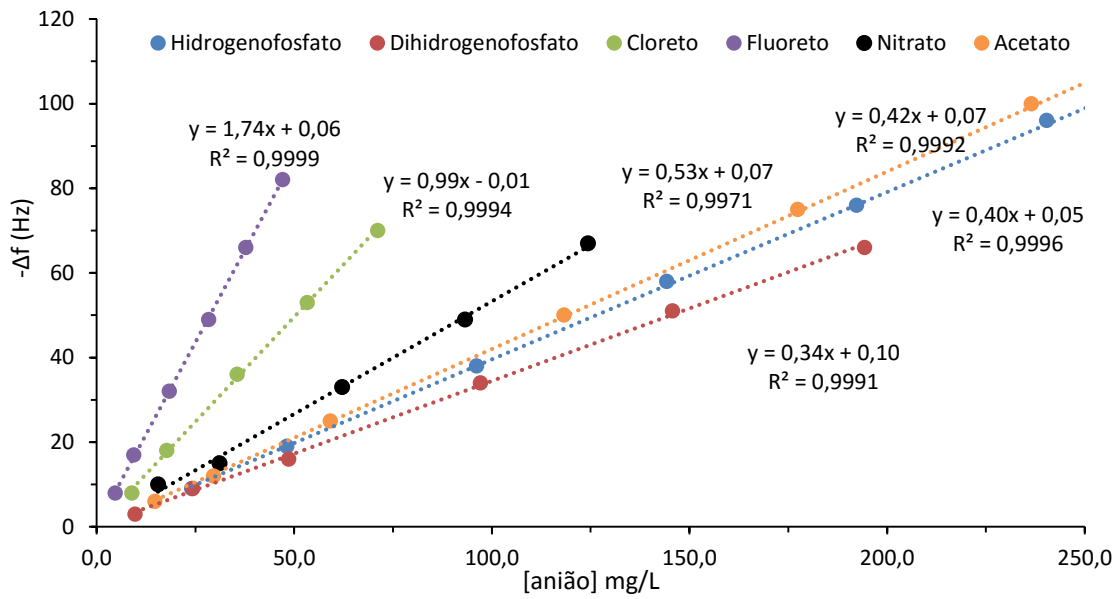


Figura 102: Respostas do sensor revestido com a Por-(EtNHiProp)₄ ($\Delta f(\text{Hz}) = -20122$) aos diversos aniões.

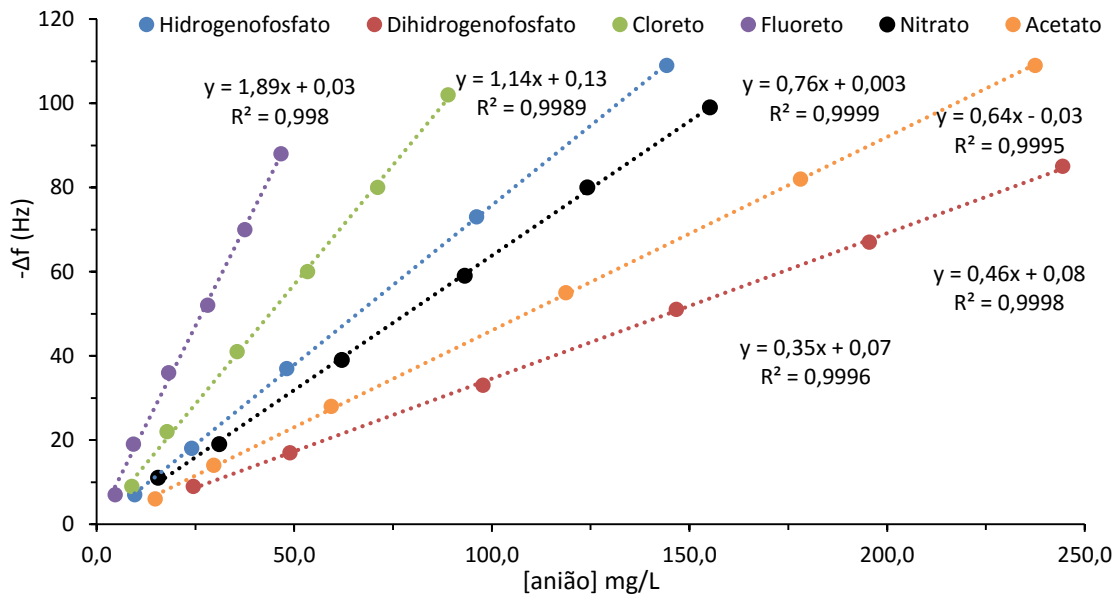


Figura 103: Respostas do sensor revestido com a Por-(EtNHTs)₄ ($\Delta f(\text{Hz}) = -47342$) aos diversos aniões.

Na análise das figuras 101, 102 e 103 é possível concluir que os três sensores revestidos com as porfirinas Por-(EtNH₂)₄, Por-(EtNHiProp)₄ e Por-(EtNHTs)₄ detetam o ião fluoreto com maior sensibilidade do que qualquer um dos restantes aniões estudados. Em segundo lugar, em termos de sensibilidade, vem o ião cloreto.

As figuras 104, 105 e 106 mostram as sensibilidades dos sensores revestidos com as hexafirinas aos diversos aniões.

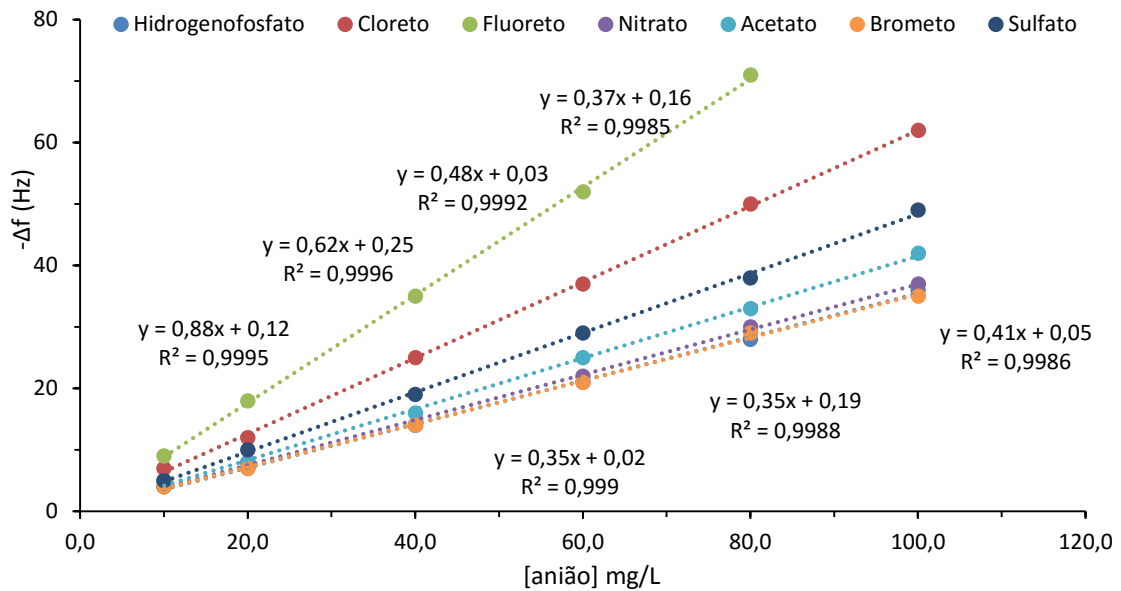


Figura 104: Respostas do sensor revestido com a Hexa ($\Delta f(\text{Hz}) = -21390$) aos diversos aniões.

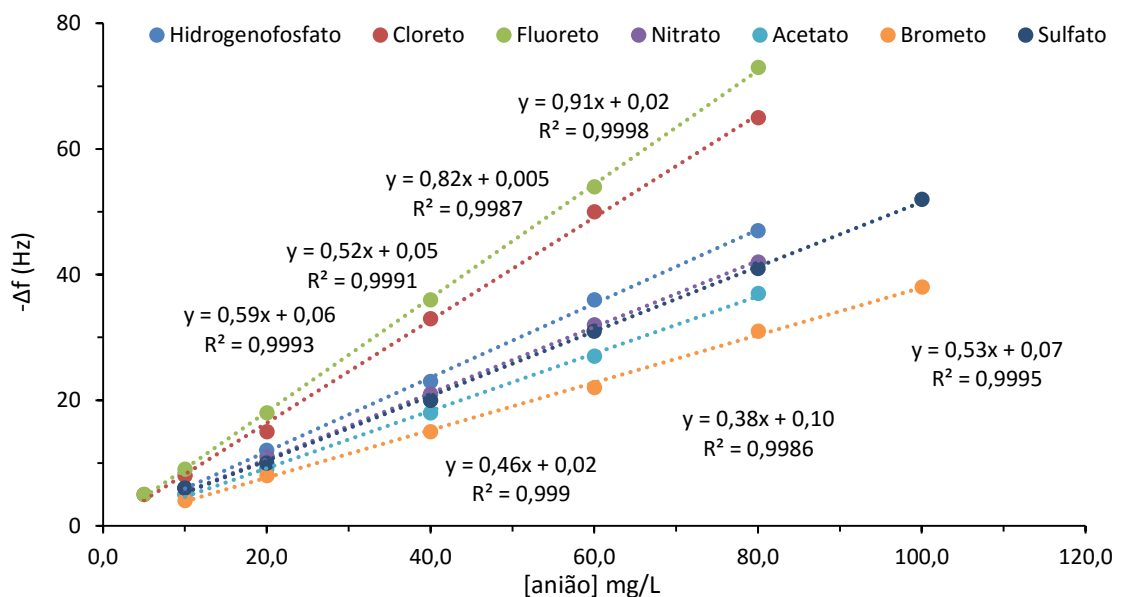


Figura 105: Respostas do sensor revestido com a Hexa-(EtNHiProp)₆ ($\Delta f(\text{Hz}) = -25657$) aos diversos aniões.

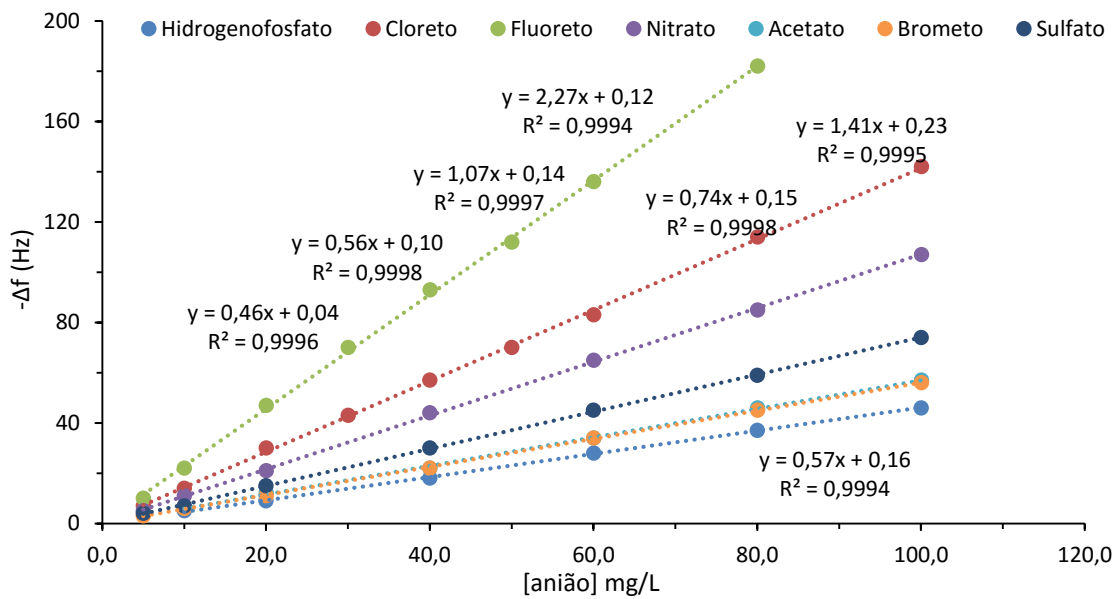


Figura 106: Respostas do sensor revestido com a Hexa-(EtNHTs)₆ ($\Delta f(\text{Hz}) = -34339$) aos diversos aniões.

Na análise das figuras 104, 105 e 106 é possível concluir que os três sensores revestidos com as hexafirinas Hexa, Hexa-(EtNH*i*Prop)₆ e Hexa-(EtNHTs)₆ detetam o ião fluoreto com maior sensibilidade do que qualquer um dos restantes aniões estudados. Em segundo lugar, em termos de sensibilidade, vem o ião cloreto.

As figuras que se seguem mostram as sensibilidades dos sensores revestidos com as ftalocianinas aos diversos aniões.

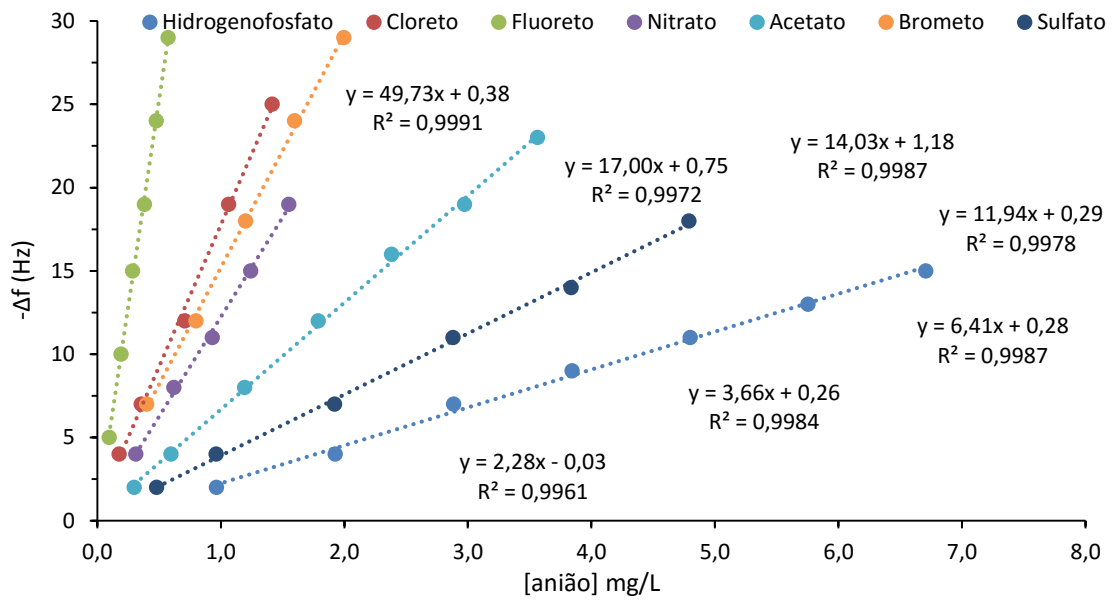


Figura 107: Respostas do sensor revestido com a $Pc-(tBu)_4$ ($\Delta f(\text{Hz}) = -9181$) aos diversos aniões.

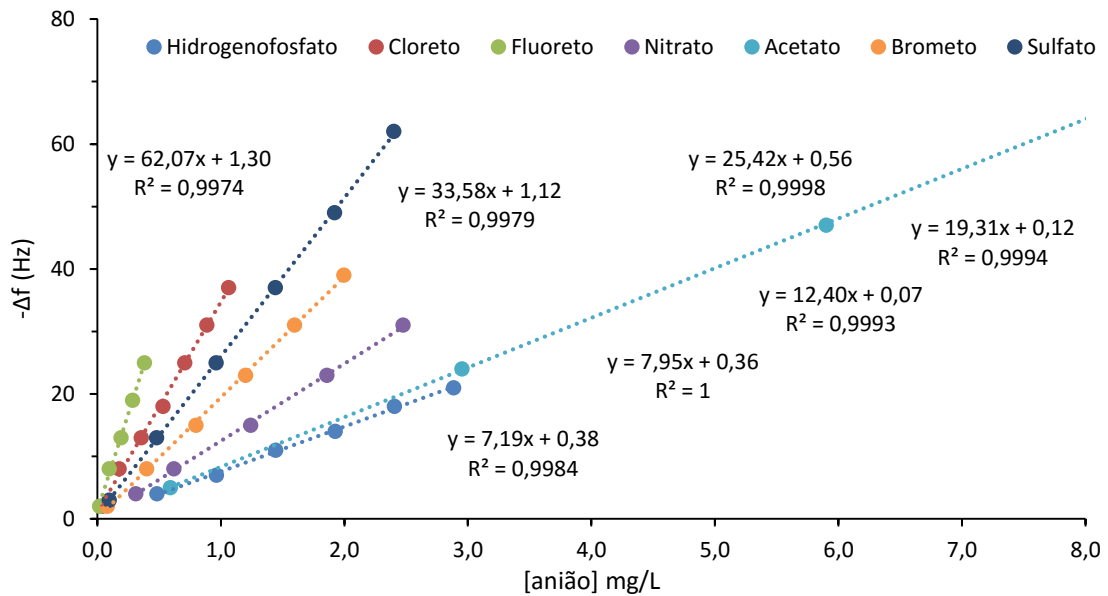


Figura 108: Respostas do sensor revestido com a $ZnPc-(tBu)_4$ ($\Delta f(\text{Hz}) = -20166$) aos diversos aniões.

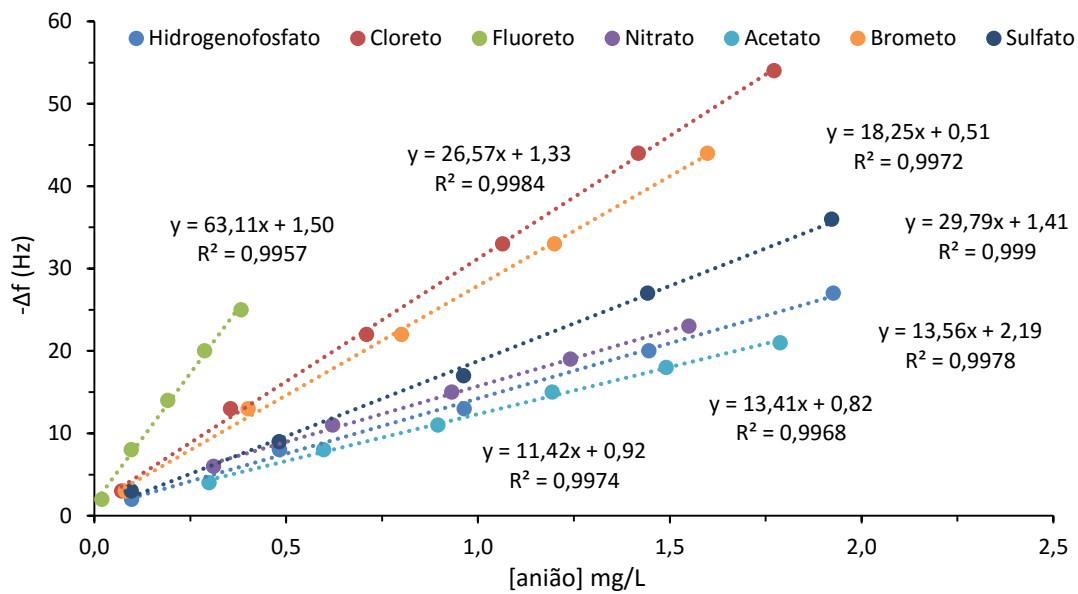


Figura 109: Respostas do sensor revestido com a $\text{CuPc}-(\text{tBu})_4$ ($\Delta f(\text{Hz}) = -13487$) aos diversos aniões.

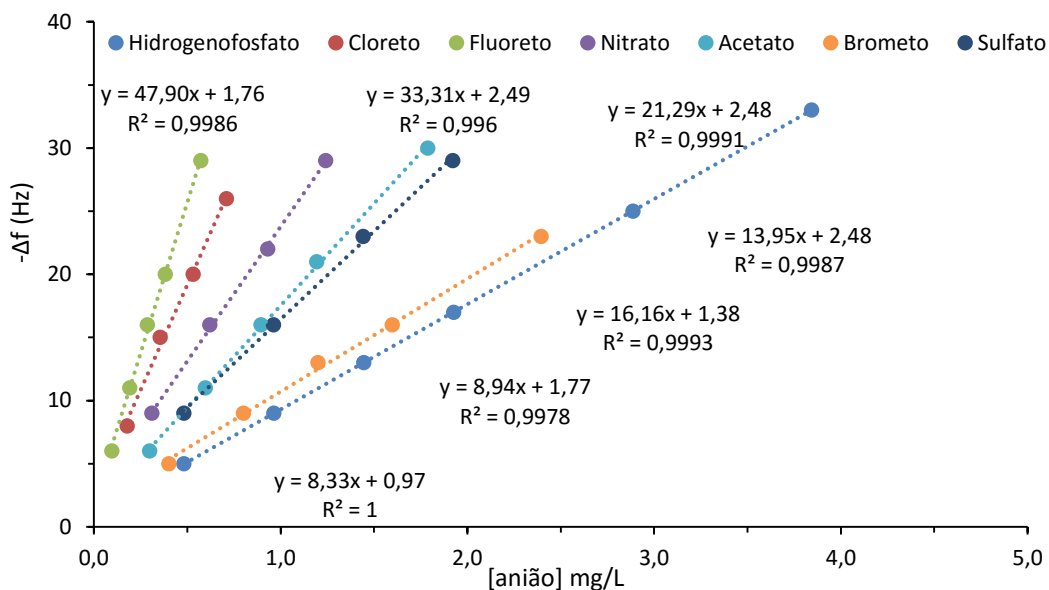


Figura 110: Respostas do sensor revestido com a $\text{MgPc}-(\text{NHTs})_4$ ($\Delta f(\text{Hz}) = -15383$) aos diversos aniões

Na análise das figuras 107, 108, 109 e 110 é possível concluir que os quatro sensores revestidos com as ftalocianinas $\text{Pc}-(\text{tBu})_4$, $\text{ZnPc}-(\text{tBu})_4$, $\text{CuPc}-(\text{tBu})_4$ e $\text{MgPc}-(\text{NHTs})_4$ detetam o ião fluoreto com maior sensibilidade do que qualquer um dos restantes aniões estudados. Em segundo lugar, em termos de sensibilidade, vem o ião cloreto.

A figura 111 que se segue mostra a sensibilidade do sensor revestido com o $\text{MOF}-(\text{MgPc}-(\text{NHTs})_4)$, aos diversos aniões.

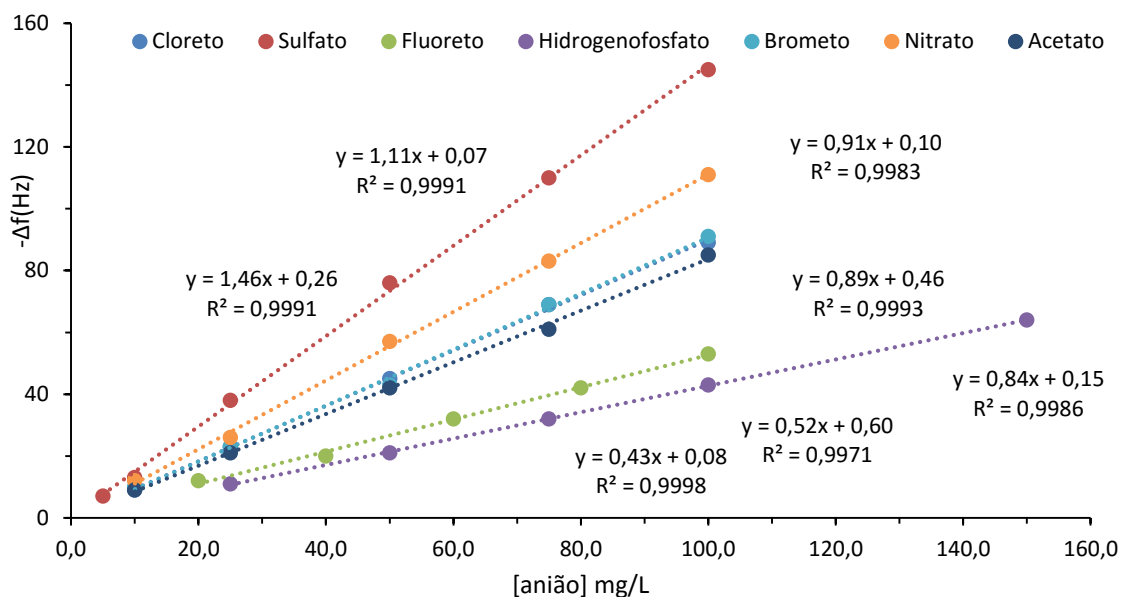


Figura 111: Respostas do sensor revestido com o MOF-[MgPc-(NHTs)₄], ($\Delta f(\text{Hz}) = -16819$) aos diversos aniões.

Na análise da figura 111 é possível concluir que o sensor revestido com o MOF-[MgPc-(NHTs)₄] deteta o ião sulfato com maior sensibilidade do que qualquer um dos restantes aniões estudados.

A seguir são apresentados os valores dos coeficientes de seletividade (3 réplicas) determinados pelo método das soluções separadas, para todos os sensores revestidos com os macrociclos pirrólicos desenvolvidos em relação ao ião fluoreto, por ter sido com este anião que se obtiveram maiores respostas. Para a rede metalo-orgânica (formada por MgPc-(NHTs)₄ e Cu como metal de ligação) os coeficientes de seletividade são, pela mesma razão, apresentados em relação ao ião sulfato. O cálculo dos valores dos coeficientes de seletividade teve como base a razão das concentrações dos iões que dariam a mesma resposta (ver procedimento e arranjo experimental no capítulo de Materiais e Métodos).

Nas tabelas 5, 6 e 7 apresentam-se os resultados obtidos para a selectividade dos sensores revestidos com diferentes quantidades da mesma hexafirina. Pretendia-se verificar se a quantidade de revestimento altera ou não a seletividade do sensor, independentemente da morfologia do filme depositado e do grau de agregação do composto.

Tabela 5: Coeficientes de seletividade de dois sensores revestidos com a Hexa.

Hexa	Cristal	Δf_{rev}	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	CH ₃ COO ⁻
	I	17122	1	0,69±0,03	0,40±0,01	0,38±0,03	0,46±0,01
	II	21390	1	0,71±0,02	0,42±0,01	0,40±0,02	0,47±0,02

Tabela 6: Coeficientes de seletividade de dois sensores revestidos com a Hexa-(EtNHTs)₆.

Hexa-(EtNHTs) ₆	Cristal	Δf_{rev}	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	CH ₃ COO ⁻
	I	11235	1	0,60±0,03	0,44±0,04	0,19±0,01	0,22±0,03
	II	34339	1	0,63±0,02	0,47±0,03	0,20±0,01	0,25±0,01

Tabela 7: Coeficientes de seletividade de dois sensores revestidos com a Hexa-(EtNHiProp)₆.

Hexa-(EtNHiProp) ₆	Cristal	Δf_{rev}	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	CH ₃ COO ⁻
	I	20349	1	0,90±0,01	0,60±0,01	0,62±0,02	0,53±0,01
	II	25657	1	0,90±0,03	0,58±0,02	0,64±0,04	0,50±0,03

Foi feito o teste t-emparelhado para a seletividade dos sensores com a Hexa, cuja hipótese nula foi: $H_0: \bar{X}d = 0$ (média dos desvios é igual a zero) [76,77]. Com nível de confiança de 95% ($t_{(95\%)}$) resultou que não havia diferenças significativas o $t_{\text{tabelado}(95\%,v=n-1)} (2,78) > t_{\text{calculado}} (1,77)$, sendo $t = (\bar{d}x\sqrt{n})/S_d$. Isto é, os resultados obtidos com os dois cristais não diferem significativamente com 95% de nível de confiança, ou seja, não há evidências de que a utilização de diferentes quantidades de revestimentos afete a seletividade do sensor. Estudo semelhante foi feito para as porfirinas e as conclusões foram as mesmas, a seletividade não é afetada pela quantidade de revestimento depositado sobre o cristal.

Deste estudo pode-se concluir que, apesar de a sensibilidade ser dependente da quantidade de revestimento depositado sobre o cristal, a seletividade não o é.

Como ficou demonstrado que a deposição de diferentes quantidades de composto sobre os cristais não altera a seletividade, na tabela 8 apresenta-se um resumo dos coeficientes de seletividade (média de 2 cristais) para os compostos estudados.

Tabela 8: Seletividade dos compostos estudados com os diversos aniões.

Composto	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HPO ₄ ²⁻	CH ₃ COO ⁻
Por-(EtNH ₂) ₄	1	0,44±0,01	0,31±0,01	0,27±0,01	0,37±0,03	0,40±0,01	0,16±0,02
Por-(EtNHTs) ₄	1	0,60±0,01	0,27±0,02	0,35±0,01	0,31±0,02	0,39±0,01	0,24±0,01
Por-(EtNHiProp) ₄	1	0,58±0,01	0,19±0,01	0,30±0,01	0,24±0,02	0,23±0,01	0,26±0,02
Hexa	1	0,69±0,03	0,40±0,01	0,40±0,01	0,55±0,01	0,38±0,03	0,46±0,01
Hexa-(EtNHTs) ₆	1	0,60±0,03	0,25±0,01	0,44±0,04	0,33±0,01	0,19±0,01	0,22±0,03
Hexa-(EtNHiProp) ₆	1	0,90±0,01	0,41±0,03	0,60±0,01	0,57±0,02	0,62±0,02	0,53±0,01
Pc-(tBu) ₄	1	0,36±0,03	0,31±0,03	0,24±0,02	0,07±0,01	0,04±0,01	0,13±0,001
ZnPc-(tBu) ₄	1	0,53±0,01	0,29±0,004	0,18±0,004	0,39±0,002	0,11±0,01	0,12±0,003
CuPc-(tBu) ₄	1	0,46±0,03	0,41±0,02	0,23±0,01	0,27±0,01	0,20±0,01	0,17±0,002
MgPc-(NHTs) ₄	1	0,72±0,02	0,19±0,01	0,48±0,02	0,30±0,02	0,17±0,01	0,32±0,02
*MgPc-(NHTs) ₄	1	0,73±0,02	0,21±0,01	0,47±0,04	0,32±0,02	0,18±0,00	0,32±0,02
*MOF	0,36±0,02	0,61±0,01	0,62±0,01	0,76±0,01	1	0,29±0,02	0,57±0,02

* Composto em membrana, MOF= MOF-[MgPc-(NHTs)₄]

Desta tabela 8 é possível concluir que nenhum dos sensores é específico para um anião, mas que a seletividade varia com o macrociclo usado no sensor. Os compostos estudados não seguiram a ordem de seletividade de Hofmeister: NO₃⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > CH₃COO⁻ > SO₄²⁻ > F⁻, mas todos apresentam maior seletividade para o fluoreto, à exceção da rede metalo-orgânica formada por MgPc-(NHTs)₄ e Cu como metal de ligação, MOF-[MgPc-(NHTs)₄], que apresenta maior seletividade ao ião sulfato.

Na figura 112 estão representados de forma gráfica os coeficientes de seletividade obtidos para as porfirinas.

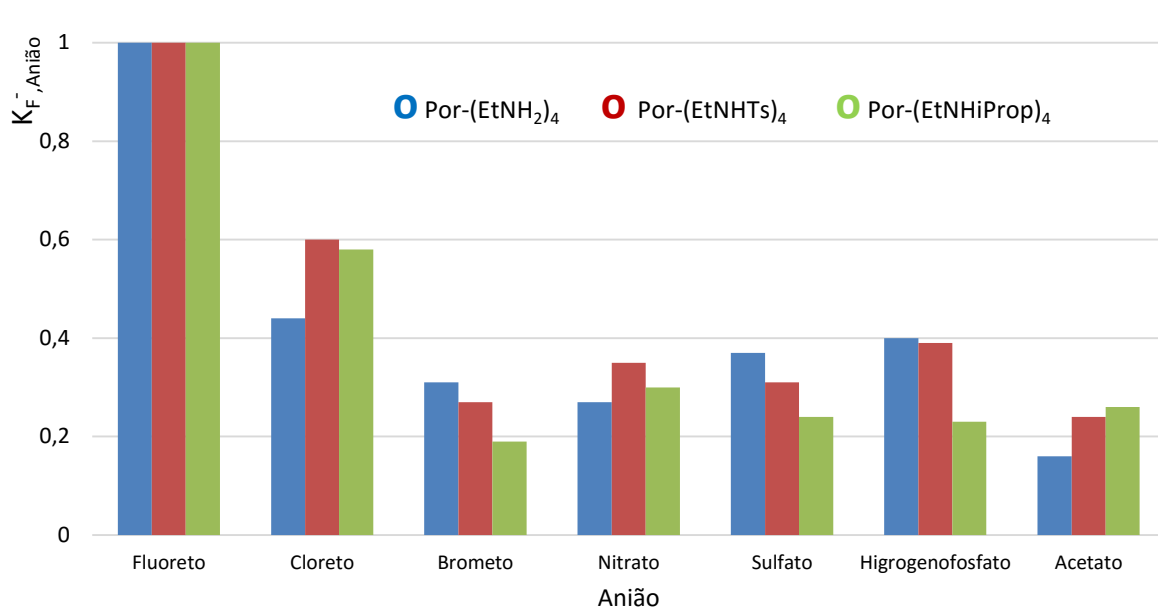


Figura 112: Coeficientes de seletividade para as porfirinas.

A ordem de seletividade obtida para as porfirinas foi:

Por-(EtNH₂)₄: CH₃COO⁻ < NO₃⁻ < Br⁻ < SO₄²⁻ < HPO₄²⁻ < Cl⁻ < F⁻;

Por-(EtNHTs)₄: CH₃COO⁻ < Br⁻ < SO₄²⁻ < NO₃⁻ < HPO₄²⁻ < Cl⁻ < F⁻

Por-(EtNHiProp)₄: Br⁻ < HPO₄²⁻ ≅ SO₄²⁻ ≅ CH₃COO⁻ < NO₃⁻ < Cl⁻ < F⁻.

Na figura 113 estão representados de forma gráfica os coeficientes de seletividade obtidos para as hexafirinas.

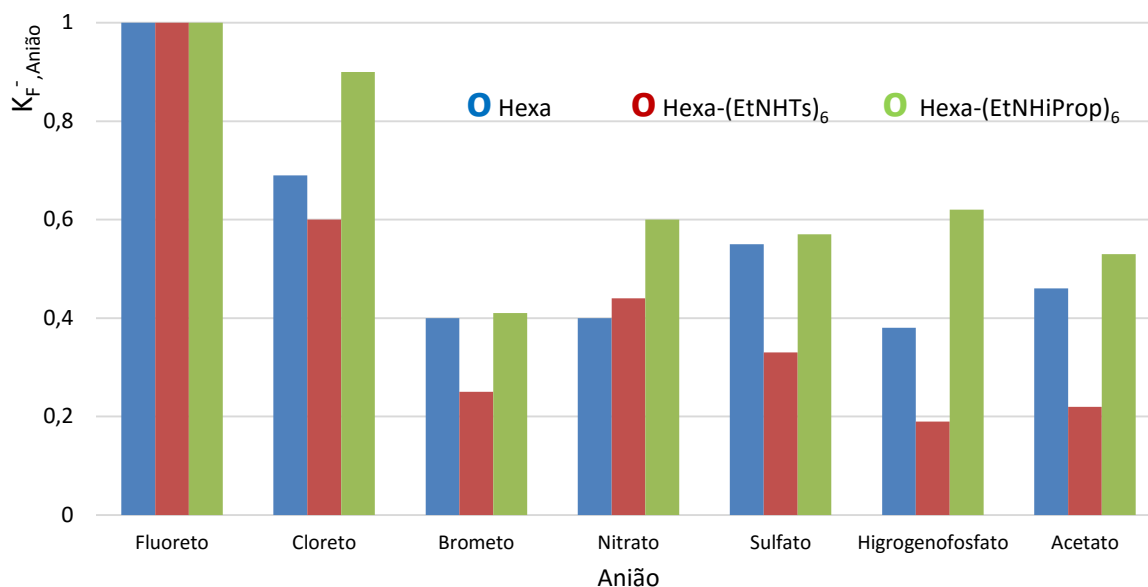


Figura 113: Coeficientes de seletividade para as hexafirinas.

A ordem de seletividade obtida para as hexafirinas foi:

Hexa: $\text{HPO}_4^{2-} \cong \text{Br}^- \cong \text{NO}_3^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{F}^-$

Hexa-(EtNHTs)₆: $\text{HPO}_4^{2-} \cong \text{CH}_3\text{COO}^- \cong \text{Br}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$

Hexa-(EtNHiProp)₆: $\text{Br}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{SO}_4^{2-} = \text{NO}_3^- < \text{HPO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{F}^-$.

Na figura 114 estão representados de forma gráfica os coeficientes de seletividade obtidos para as ftalocianinas.

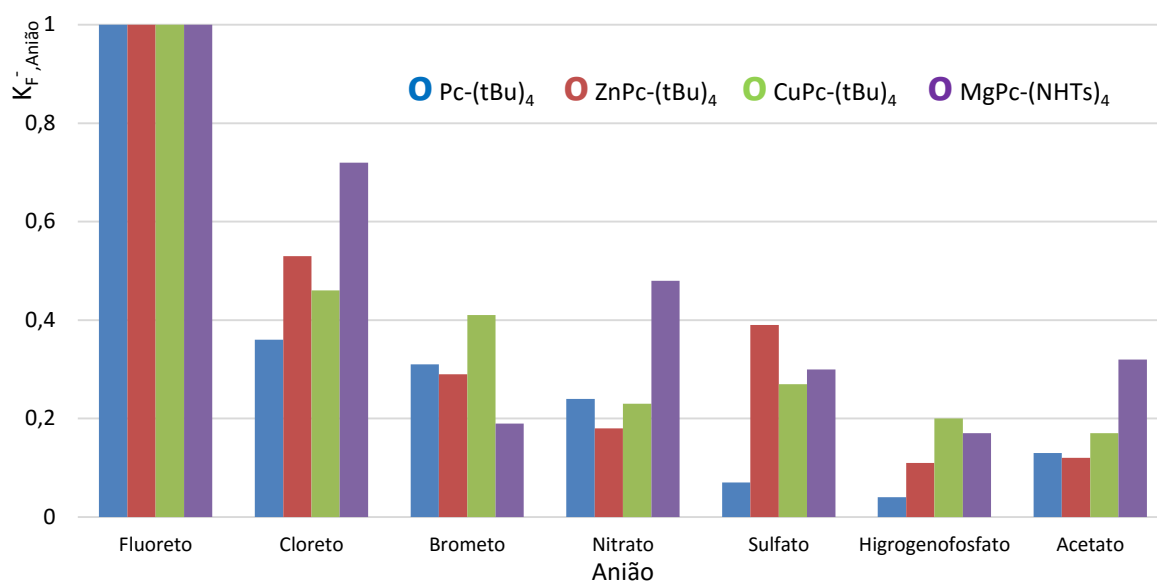


Figura 114: Coeficientes de seletividade para as ftalocianinas.

A ordem de seletividade obtida para as ftalocianinas foi:

Hexa: Pc-(tBu)₄: $\text{HPO}_4^{2-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{NO}_3^- < \text{Br}^- = \text{Cl}^- < \text{F}^-$

ZnPc-(tBu)₄: $\text{HPO}_4^{2-} \cong \text{CH}_3\text{COO}^- \cong \text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{F}^-$

CuPc-(tBu)₄: $\text{CH}_3\text{COO}^- \cong \text{HPO}_4^{2-} < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{Br}^- \cong \text{Cl}^- < \text{F}^-$

MgPc-(NHTs)₄: $\text{HPO}_4^{2-} < \text{Br}^- < \text{SO}_4^{2-} \cong \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$.

Os resultados da comparação das seletividades do MOF, da MgPc-(NHTs)₄ sem e com membrana, com os diversos ânions são apresentados na tabela 9.

Tabela 9: Comparação das seletividades da MgPc-(NHTs)₄ com e sem membrana e do MOF

	F^-	Cl^-	Br^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	HPO_4^{2-}	CH_3COO^-
MgPc-(NHTs)₄	1	0,72±0,02	0,20±0,01	0,48±0,01	0,30±0,03	0,18±0,01	0,33±0,02
*MgPc-(NHTs)₄	1	0,73±0,02	0,20±0,03	0,47±0,02	0,32±0,03	0,18±0,03	0,33±0,02
*MOFs	0,36±0,02	0,61±0,01	0,62±0,01	0,76±0,01	1	0,29±0,02	0,57±0,02

* Composto em membrana, MOF= MOF-[MgPc-(NHTs)₄]

O teste t-emparelhado foi usado para comparar as seletividades da $\text{MgPc}-(\text{NHTs})_4$ com e sem membrana. A hipótese nula foi: $H_0: \bar{X}d = 0$ (média dos desvios é igual a zero) [76,77] e o $t_{\text{tabelado}} (95\%, v=n-1) (2,57) > t_{\text{calculado}} (1,92)$, sendo $t = (\bar{d}x\sqrt{n})/S_d$. Isto é, os resultados das seletividades da $\text{MgPc}-(\text{NHTs})_4$ obtidos com e sem membrana não diferem significativamente, com um nível de confiança de 95%, ou seja, não há evidências de que a incorporação da $\text{MgPc}-(\text{NHTs})_4$ na membrana afete a ordem da seletividade do sensor.

Na figura 115 estão representados de forma gráfica os coeficientes de seletividade obtidos para a ftalocianina $\text{MgPc}-(\text{NHTs})_4$ com e sem membrana.

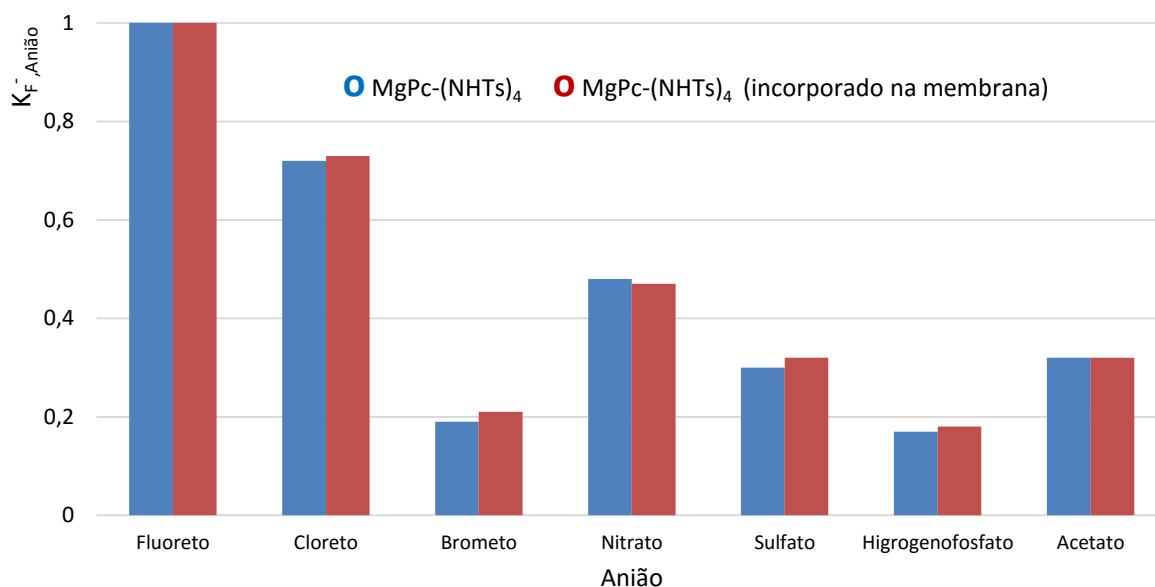


Figura 115: Coeficientes de seletividade para a ftalocianina $\text{MgPc}-(\text{NHTs})_4$ sem e com membrana.

Na figura 116 estão representados de forma gráfica os coeficientes de seletividade obtidos para o MOF e $\text{MgPc}-(\text{NHTs})_4$ ambos em membrana.

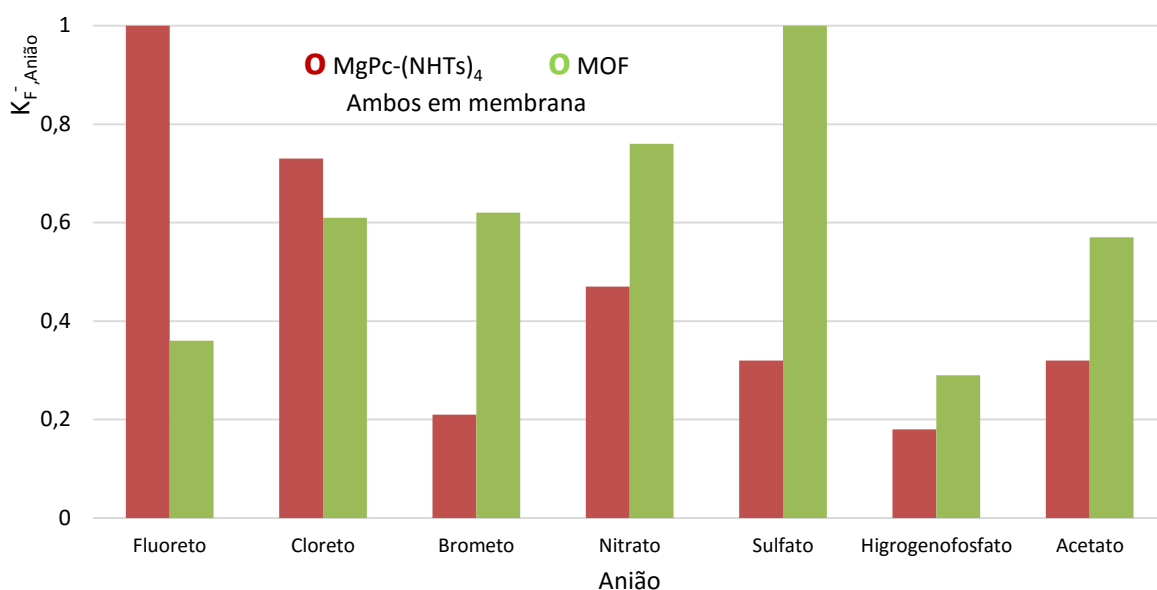


Figura 116: Coeficientes de seletividade para o MOF e MgPc-(NHTs)₄ em membrana.

A partir da tabela 9 e da figura 116, pode-se concluir que a seletividade da rede metalo-orgânica MOF-[MgPc-(NHTs)₄], é bastante diferente do seu precursor. Devido à não solubilidade do MOF, esta rede também foi depositada no cristal após a sua incorporação numa membrana, constituída por 32 % do policloreto de vinilo de alto peso molecular, 3 % do composto de reconhecimento MOF-[MgPc-(NHTs)₄] e 65 % do plastificante acetato de benzilo.

5.3. Língua eletrónica para a determinação dos ânions HCO₃⁻, Cl⁻ e SO₄²⁻ nas águas minerais.

Os resultados da sensibilidade e da seletividade dos compostos permitiram seleccionar 3 sensores revestidos com o MOF-[MgPc-(NHTs)₄], CuPc-(tBu)₄ e a Hexa-(EtNHiprop)₆. Após seleção montou-se uma língua eletrónica constituída pelos 3 sensores e baseada em cristais piezoeléctricos de quartzo, para quantificar simultaneamente os ânions HCO₃⁻, Cl⁻ e SO₄²⁻. Na determinação simultânea dos iões sulfato, cloreto e hidrogenocarbonato nas amostras de águas engarrafadas foi utilizado o arranjo experimental da figura 18. O pH das soluções padrão e da água do caudal de arraste do sistema de injeção em fluxo contínuo foi ajustado ao pH natural de cada amostra de água mineral, não tendo sido efetuado qualquer outro pré-tratamento das amostras. É de referir que, fazendo a determinação a

um pH diferente do pH natural da amostra de água, alterar-se-iam as concentrações de equilíbrio das espécies iónicas.

O interesse pela determinação dos iões HCO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-} baseia-se no facto dos mesmos se encontrarem em níveis elevados nas águas minerais comercializadas localmente nos supermercados e serem os aniões cujas concentrações se encontram habitualmente no rótulo. Outros aniões como fluoreto ou nitrato poderão ter interesse em algumas águas mas encontravam-se em níveis bastante baixos nas amostras que foram analisadas.

A tabela 10 apresenta os teores dos aniões sulfato, cloreto e hidrogenocarbonato constantes do rótulo da garrafa da água mineral, bem como os teores obtidos pela língua eletrónica (média e intervalo de confiança correspondentes à análise de 5 réplicas) e por outro método bem estabelecido na literatura (cromatografia iónica com detetor de condutividade para a determinação de cloreto e sulfato e volumetria para o hidrogenocarbonato). Dados adicionais podem ser consultados no anexo deste trabalho. À exceção da amostra Chic Monchique todas as amostras foram diluídas: Valtorre (5 mL da amostra para um balão volumétrico de 10 mL), S. Pellegrino e Saguario (7 mL da amostra para um balão volumétrico de 50 mL).

Tabela 10: Teores dos aniões constantes do rótulo das garrafas e obtidos experimentalmente pela língua eletrónica e por cromatografia iónica (C) ou volumetria (V).

Água	Anião	Rótulo (mg/L)	Língua eletrónica (mg/L)	Métodos tradicionais (mg/L)
Valtorre	SO_4^{2-}	18,7	18 ± 2	$18,3 \pm 0,6^{(C)}$
	Cl^-	35,1	36 ± 2	$34,9 \pm 0,7^{(C)}$
	HCO_3^-	193	195 ± 7	$195 \pm 1^{(V)}$
Chic Monchique	SO_4^{2-}	53	$52,8 \pm 0,9$	$52 \pm 1^{(C)}$
	Cl^-	39	44 ± 1	$45,3 \pm 0,9^{(C)}$
	HCO_3^-	116	103 ± 6	$105 \pm 1^{(V)}$
S. Pellegrino	SO_4^{2-}	430	433 ± 5	$432 \pm 3^{(C)}$
	Cl^-	52	48 ± 4	$48 \pm 1^{(C)}$
	HCO_3^-	245	233 ± 6	$234 \pm 1^{(V)}$
Saguario	SO_4^{2-}	-----	92 ± 5	$90 \pm 3^{(C)}$
	Cl^-	198	209 ± 4	$213 \pm 6^{(C)}$
	HCO_3^-	448	455 ± 3	$451 \pm 2^{(V)}$

Onde: (C) corresponde aos valores obtidos por cromatografia iónica e (V) aos valores obtidos por volumetria.

Para a validação da nova técnica de análise, os resultados do ião cloreto e sulfato obtidos experimentalmente pela língua eletrônica, foram comparados com os resultados das medições obtidas pela cromatografia iônica. Devido à falta de coluna de separação para análise por cromatografia iônica do ião hidrogenocarbonato, este foi determinado por titulação com uma solução do ácido clorídrico, usando o alaranjado de metilo como indicador.

Foi feita uma análise de variância a três fatores, para separar e estimar as fontes de variação e fazer comparações estatísticas. Pretendia-se verificar se existiam diferenças estatísticas nos resultados obtidos pela língua eletrônica e pelos métodos tradicionais e se a interação do método com os fatores, amostra e anião, era significativa.

Na tabela 11 apresenta-se o quadro resumo da ANOVA a três fatores (método, amostra e anião), cuja variável dependente é a concentração, obtido com auxílio do programa SPSS.

Tabela 11: Quadro resumo da análise de variância a 3 factores, para as 4 amostras (ANOVA Layout SPSS).

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	sig
Corrected Model	2501569,532 ^a	23	108763,893	17487,213	,000
Intercept	3069165,510	1	3069165,510	493464,793	,000
Método	,642	1	,642	,103	,749
Amostra	873814,341	3	291271,447	46831,037	,000
Anião	529892,267	2	264946,133	42598,416	,000
Método*Amostra	2,211	3	,737	,119	,949
Método*Anião	24,742	2	12,371	1,989	,142
Amostra*Anião	1097749,963	6	182958,327	29416,300	,000
Método*Amostra*Anião	85,367	6	14,228	2,288	,042
Error	597,084	96	6,220		
Total	5571332,126	120			
Corrected Total	2502166,616	119			

A ANOVA permitiu concluir que:

a) Não há diferença estatisticamente significativa entre os métodos.

$$F(1,96) = 0,103 \text{ Sig} = p = 0,749 > 0,05$$

b) Não há interação estatisticamente significativa entre método e amostra.

$$F(3,96) = 0,119 \text{ Sig} = p = 0,949 > 0,05$$

c) Não há interação estatisticamente significativa entre método e anião.

$$F(2,96) = 1,989 \text{ Sig} = p = 0,142 > 0,05$$

d) Há interação estatisticamente significativa entre o método, a amostra e o anião.

$$F(6,96) = 2,288 \text{ Sig} = p = 0,042 < 0,05$$

A tabela 12 que se segue mostra o resultado da ANOVA após exclusão da amostra Saguaro. A ANOVA permite concluir que a amostra Saguaro foi responsável pela interação entre o método, a amostra e o anião, uma vez que o conjunto das restantes amostras não exhibe tal interação.

Tabela 12: Quadro resumo da análise de variância a 3 factores, para 3 amostras (ANOVA Layout SPSS).

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	1491536,601 ^a	18	82863,144	13850,003	,000
Intercept	1184375,235	1	1184375,235	197960,144	,000
Método	1,721	1	1,721	,288	,593
Amostra	558195,536	3	186065,179	31099,510	,000
Anião	338367,781	2	169183,891	28277,919	,000
Método*Amostra	,684	2	,342	,057	,944
Método*Anião	9,297	2	4,649	,777	,463
Amostra*Anião	609983,862	4	152495,965	25488,648	,000
Método*Amostra*Anião	7,618	4	1,904	,318	,865
Error	454,700	76	5,983		
Total	3030194,972	95			
Corrected Total	1491991,301	94			

A ANOVA permitiu concluir, sem incluir a amostra Saguaro, que:

a) Não há diferença estatisticamente significativa entre os métodos.

$$F(1,76) = 0,288 \text{ Sig} = p = 0,593 > 0,05$$

b) Não há interação estatisticamente significativa entre método e amostra.

$$F(2,76) = 0,057 \text{ Sig} = p = 0,944 > 0,05$$

c) Não há interação estatisticamente significativa entre método e anião.

$F(2,76) = 0,777$ Sig = p = 0,463 > 0,05

d) Não há interação estatisticamente significativa entre o método, a amostra e o anião.

$F(4,76) = 0,318$ Sig = p = 0,865 > 0,05

6. CONCLUSÕES GERAIS

Da análise de todos os resultados obtidos neste trabalho de tese conclui-se que:

Os macrociclos pirrólicos estudados interagem e de forma reversível com os ânions. O tempo de resposta e recuperação até à linha de base variou entre 1 a 2 min. Todas as ftalocianinas, hexafirinas e porfirinas estudadas apresentaram maior sensibilidade ao ião fluoreto seguido pelo ião cloreto. A síntese de uma rede metalo-orgânica, cujo o precursor foi a ftalocianina $\text{MgPc}-(\text{NHTs})_4$, permitiu alterar substancialmente a seletividade, que passou a ser maior para o ião sulfato. Também a sensibilidade aos ânions veio bastante melhorada, tendo a rede metalo-orgânica permitido obter maiores valores das sensibilidades para os ânions testados, seguida pelas ftalocianinas, hexafirinas e finalmente pelas porfirinas.

Dentro dos diferentes grupos de compostos, a presença de grupos químicos substituintes na periferia do macrociclo altera a sensibilidade e seletividade dos compostos. A melhor sensibilidade foi conseguida com a introdução dos grupos NH-tosilo. Técnicas espectroscópicas demonstraram que os ânions se ligam preferencialmente aos grupos NH por pontes de hidrogénio. A sensibilidade dos sensores vem ainda afetada pela quantidade do composto depositado, pensando-se que a agregação do mesmo jogará aqui um papel fundamental.

O tempo vida dos sensores revestidos com qualquer um destes compostos foi longo, continuando operacional 3 anos depois, sem grandes perdas na sensibilidade.

A possibilidade de desenvolver sensores óticos para quantificar estes ânions permanece uma possibilidade em aberto, apesar das alterações no estado sólido serem muito mais restritas do que aquelas que se observam em solução de compostos orgânicos. Os testes efetuados mostraram sinais promissores com a $\text{ZnPc}-(\text{NHTs})_8$ com qualquer um dos ânions, apesar de existirem problemas de recuperação por resolver.

Conseguiu-se montar com sucesso uma língua eletrónica, com os sensores de massa desenvolvidos, que foi aplicada à determinação simultânea dos iões HCO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-} em águas minerais comerciais. Esta língua conseguiu determinar quantitativamente os três ânions, a partir das respostas de três sensores ($\text{MOF}-(\text{MgPc}-(\text{NHTs})_4)$, $\text{CuPc}-(\text{tBu})_4$ e Hexa-

(EtNHiprop)₆) não seletivos. As concentrações dos aniões obtidas para as águas minerais engarrafadas S. Pellegrino, Valtorre, Saguaro e Chic Monchique, utilizando a língua eletrónica, não foram com 95 % do nível de confiança, estatisticamente diferentes das que foram obtidas por cromatografia iónica ou volumetria.

Bibliografia

- [1] A.K. Srivastava, A. Singh, S. Yadav, A. Mathur, Endemic Dental and Skeletal fluorosis: Effects of high ground water fluoride in some north Indian Villages, *International Journal of Oral & Maxillofacial Pathology* 2 (2011) 7-12.
- [2] E. Galbraith, T.D. James, Boron based anion receptors as sensors, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 3831-3842.
- [3] F.P. Schmidtchen, M. Berger, Artificial Organic Host Molecules for Anions, *Chem. Rev.* 97 (1997) 1609-1646.
- [4] M.M.G. Antonisse, D.N. Reinhoudt, Potentiometric Anion Selective Sensors, *Electroanalysis* 11 (1999) 1035-1048.
- [5] F. Yuksel, A.G. Gurek, C. Lebrun, V. Ahsen, Synthesis and solvent effects on the spectroscopic properties of octatosylamido phthalocyanines, *New J. Chem.* 29 (2005) 726-732.
- [6] Fluka Chemika, Ionophores Membranes Mini-ISE, Selectophore, Fluka Chemie AG, Buchs, Switzerland (1996) 1-154.
- [7] P. Bühlmann, E. Pretsch, E. Bakker, Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 2. Ionophores for Potentiometric and Optical Sensors, *Chem. Rev.* 98 (1998) 1593-1687.
- [8] F. Faridbod, M.R. Ganjali, R. Dinarvand, P. Norouzi, S. Riahi, Schiff's Bases and Crown Ethers as Supramolecular Sensing Materials in the Construction of Potentiometric Membrane Sensors, *Sensors* 8 (2008) 1645-1703.
- [9] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Brooks/Cole-Thomson Learning Inc., Canada, Eighth edition (2004) 526-540.
- [10] D.T. Gjerde, J.S. Fritz, *Ion Chromatography*, New York, 2nd Edition (1987) 9-17, 94.
- [11] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, John Wiley and Sons, 2nd edition (2000) 153-165, 209.
- [12] T. Umemura, R. Kitaguchi, H. Haraguchi, Counterionic Detection by ICP-AES for Determination of Inorganic Anions in Water Elution Ion Chromatography Using a Zwitterionic Stationary Phase, *Anal. Chem.* 70 (1998) 936-942.
- [13] S.S.M. Hassan, I.H.A. Badr, A.H. Kamel, M.S. Mohamed, A Novel Poly(vinyl chloride) Matrix Membrane Sensor for Batch and Flow-Injection Determinations of Thiocyanate, Cyanide and Some Metals Ions, *Analytical Sciences* 25 (2009) 911-917.

- [14] A.G. Davies, K. Pannell, E. Tiekink, M. Gielen, Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers and Applications, John Wiley & Sons, third edition (2008), 324-336.
- [15] C.J. Pedersen, Cyclic polyethers and their complexes with metal salts, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 7017-70316.
- [16] C.H. Park, H.E. Simmons, Macro bicyclic amines. III. Encapsulation of halide ions by, in-1, (k+2)-diazabicyclo[k.l.m.]alkane ammonium ions, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 2431-2432.
- [17] I.H.A. Badr, Potentiometric anion selectivity of polymer-membrane electrodes based on cobalt, chromium, and aluminum salens, *Analytica Chimica Acta* 570 (2006) 176-185.
- [18] P.A. Gale, Anion receptor chemistry: highlights from 2008 and 2009, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 3746-3771.
- [19] M. Wenzel, J.R. Hiscock, P.A. Gale, Anion receptor chemistry: highlights from 2010, *Chem. Soc. Rev.* (2011) 1-14.
- [20] C. Suksai, T. Tuntulani, Chromogenic anion sensors, *Chem. Soc. Rev.* 32 (2003) 192-202.
- [21] V.K. Gupta, Potentiometric Sensor for Inorganic Anions Bases on Neutral Carriers - An invited review Article, *The Arabian Journal for Science and Engineering* 35 (2010) 7-25.
- [22] N.I.P. Valente, P.V. Muteto, A.S.F. Farinha, A.C. Tomé, J.A.B.P. Oliveira, M.T.S.R. Gomes, An acoustic wave sensor for the hydrophilic fluoride, *Sensors and Actuators B* 157 (2011) 594-599.
- [23] I.H.A. Badr, M.E. Meyerhoff, Fluoride Selective Optical Sensor Based on Aluminum(III)-Octaethylporphyrin in Thin Polymeric Film: Further Characterization and Practical Application, *Anal Chem.* 20 (2005) 6719-6728.
- [24] Y. Kang, J.W. Kampf, M.E. Meyerhoff, Optical fluoride sensor based on monomer-dimer equilibrium of scandium(III)-octaethylporphyrin in a plasticized polymeric film, *Analytica Chimica Acta* 598 (2007) 295-303.
- [25] W. Zhang, E. Rozniecka, E. Malinowska, P. Parzuchowski, M.E. Meyerhoff, Optical Chloride Sensor Based on Dimer-Monomer Equilibrium of Indium(III) Octaethylporphyrin in Polymeric Film, *Anal. Chem.* 74 (2002) 4548-4557.
- [26] L. Wang, M.E. Meyerhoff, Polymethacrylate Polymers with Appended Aluminum(III)-Tetraphenylporphyrins: Synthesis, Characterization and Evaluation as Macromolecular Ionophores for Electrochemical and Optical Fluoride Sensors, *Analytica Chimica Acta* 1 (2008) 97-102.

- [27] E. Malinowska L. Górski, M.E. Meyerhoff, Zirconium(IV)-porphyrins as novel ionophores for fluoride-selective polymeric membrane electrodes, *Analytica Chimica Acta* 468 (2002) 133-141.
- [28] O.S. Wolfbeis, Chemical sensors-survey and trends, *Fresenius J. Anal. Chem.* 337 (1990) 522-527.
- [29] R.W. Cattaral, *Chemical Sensor*, Oxford Chemistry Primers, New York, 52 (1997) 1-73.
- [30] A. Hulanicki, G. Staniseaw, I. Folke, *Chemical Sensors: Definitions and Classification*, *Pure Appl. Chem.* 63 (1991) 1247-1250.
- [31] P. Gründler, *Chemical Sensors: An Introduction for Scientists and Engineers*, Berlin, Springer (2007) 1-267.
- [32] R.P. Buck, E. Lindner, W. Kunter, G. Inzelt, *Piezoelectric Chemical Sensors*, *Pure Appl. Chem.* 76 (2004) 1139-1160.
- [33] D.A. Buttry, M.D. Ward, *Measurement of Interfacial Processes at Electrode Surfaces with the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*, *Chem. Rev.* 92 (1992) 1355-1379.
- [34] D.H. Wu, T.Y. Tsai, Y.T. Yen, Robust design of quartz crystal microbalance using finite element and Taguchi method, *Sens. Actuators B* 9 (2003) 337-344.
- [35] C.K. O'Sullivan, G.G. Guilbault, *Commercial quartz crystal microbalances-theory and applications*, *Biosensors & Bioelectronics* 14 (1999) 663-670.
- [36] A. Itoh, M. Ichihashi, A frequency of the quartz crystal microbalance (QCM) that is not affected by the viscosity of a liquid, *Meas. Sci. Technol.* 9 (2008) 1-9.
- [37] M. Yoshimoto, S. Tokimura, S. Kurosawa, Characteristics of the series resonant-frequency shift of a quartz crystal microbalance in electrolyte solutions, *The Analyst* 133 (2006) 1175-1182.
- [38] R.L Bunde, E.J. Jarvi, J.J. Rosentreter, *Piezoelectric quartz crystal biosensors*, *Talanta* 46 (1998) 1223-1236.
- [39] Z.A. Talib, Z. Baba, S. Kurosawa, H.A.A. Sidek, A. Kassim, W.M.M. Yunus, Frequency Behavior of a Quartz Crystal Microbalance (Qcm) in Contact with Selected Solutions, *Am. J. Applied Sci.* 5 (2006) 1853-1858.
- [40] D. Wang, P. Mousavi, P.J. Hauser, W. Oxenham, C.S. Grant, Quartz crystal microbalance in elevated temperature viscous liquids: Temperature effect compensation and lubricant degradation monitoring, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 268 (2005) 30-39.

- [41] J.O.W. Norris, Current Status and Prospects for the Use of Optical Fibres in Chemical Analysis: A Review, *Analyst* 114 (1989) 1359-1372.
- [42] P.V. Muteto, Desenvolvimento de um sensor de massa para quantificar ião fluoreto, dissertação do mestrado, Universidade de Aveiro (2010) 1-58
- [43] X.K. Ji, D.StC. Black, S.B. Colbran, D.C. Craig, K.M. Edbey, J.B. Harper, G.D. Willett, meso-Indanyl calix[4]pyrrole receptors, *Tetrahedron* 61 (2005) 10705-10712.
- [44] S.K. Kim, J.L. Sessler, Calix[4]pyrrole-Based Ion Pair Receptors, *Acc. Chem. Res.* 47 (2014) 2525-2536.
- [45] L.R. Milgrom, *The colours of life: An introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds*, Oxford University Press Inc, New York (1997).
- [46] M.N. Yarasir, M. Kandaz, A. Koca, B. Salih, Polytopic cation receptor functional phthalocyanines: Synthesis, characterization, electrochemistry and metal ion binding, *Polyhedron* 26 (2007) 1139-1147.
- [47] X. Wang, Y. Zhang, X. Sun, Y. Bian, C. Ma, J. Jiang, 2,3,9,10,16,17,24,25-octakis (octyloxycarbonyl)phthalocyanines. Synthesis, Spectroscopic and Electrochemical Characteristics, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 7136-7141.
- [48] Y. Zhang, P. Ma, P. Zhu, X. Zhang, Y. Gao, D. Qi, Y. Bian, N. Kobayashid and J. Jiang, 2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis(hexylsulfonyl)phthalocyanines with good n-type semiconducting properties. Synthesis, spectroscopic, and electrochemical characteristics, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 6515-6524.
- [49] J.E. Merritt, K.L. Loening, Nomenclature of tetra pyrroles, *Pure & Appl. Chem.* 51 (1979) 2251-2304.
- [50] J.M.M. Rodrigues, A.S.F. Farinha, P.V. Muteto, S.M. Woranovicz-Barreira, F.A. Almeida Paz, M.G.P.M.S. Neves, J.A.S. Cavaleiro, A.C. Tomé, M.T.S.R. Gomes, J.L. Sessler, J.P.C. Tomé, New porphyrin derivatives for phosphate anion sensing in both organic and aqueous media, *Chem. Commun.* 50 (2014) 1359-1361.
- [51] M. Suzuki, S. Shimizu, J.Y. Shin, A. Osuka, Regioselective nucleophilic substitution reaction of meso-hexakis(pentafluorophenyl) substituted [26]hexaphyrin, *Tetrahedron Letters* 44 (2003) 4597-4601.
- [52] W.M. Sharman, J.E. Van Lier, *The Porphyrin Handbook-Phthalocyanines: Synthesis*, Academic Press, New York, Volume 15 (2003).
- [53] F. Figueira, A.S. Farinha, P.V. Muteto, M.D. Polêto, H. Verli, M.T.S.R. Gomes, A.C. Tomé, J.A.S. Cavaleiro, J.P.C. Tomé, [28]hexaphyrin derivatives for anion recognition in organic and aqueous media, *Chem. Commun.* (2015) *(aceite para a publicação)*

- [54] Y.L. Zhang, D. Song, A Luminescent Metal–Organic Framework as a Turn-On Sensor for DMF Vapor, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 710-713.
- [55] R. Custelcean, B.A. Moyer, Anion Separation with Metal-Organic Frameworks, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 1321-1340.
- [56] A.H. Khoshaman, B. Bahreyni, Application of metal organic framework crystals for sensing of volatile, organic gases, *Sensors and Actuators B* 162 (2012) 114-119.
- [57] A.L. Robinson, V. Stavila, T.R. Zeitler, M.I. White, S.M. Thornberg, J.A. Greathouse, M.D. Allendorf, Ultrasensitive Humidity Detection Using Metal-Organic Framework-Coated Microsensors, *Anal. Chem.* 84 (2012) 7043-7051.
- [58] L.E. Kreno, K.Leong, O.K. Farha, M. Allendorf, R.P. Van Duyne, J.T. Hupp, Metal_Organic Framework Materials as Chemical Sensors, *Chem. Rev.* 112 (2012) 1105-1125.
- [59] Y. Qiu, H. Deng, J. Mou, S. Yang, M. Zeller, S.R. Batten, H. Wue, J. Lie, In situ tetrazole ligand synthesis leading to a microporous cadmium-organic framework for selective ion sensing, *Chem. Commun.* (2009) 5415-5417.
- [60] Z. Xu, Q. Kang, T. Cai, T. Huang, P. Zhang, D. Shen, A quartz crystal microbalance study of the adsorption kinetics of 1,2-dichloroethane on metal-organic frameworks [Cu(C₂₄H₂₂N₄O₃)]-CH₂Cl₂ film, *Thin Solid Films* 556 (2014) 325-332.
- [61] P.J. Camp, A.C. Jones, R.K. Neely, N.M. Speirs, Aggregation of Copper(II) Tetrasulfonated Phthalocyanine in Aqueous Salt Solutions, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 10725-10732.
- [62] A. Suchan, J. Nackiewicz, Z. Hnatejko, W. Waclawek, S. Lis, Spectral studies of zinc octacarboxyphthalocyanine aggregation, *Dyes and Pigments* 80 (2009) 239-244.
- [63] S. Çolak, S.Z. Yildiz, New soluble amidoamine substituted phthalocyanines: synthesis, characterization, and investigation of their solution properties, *Turk J. Chem.* 38 (2014) 1153-1165.
- [64] S. Mangialardo, M.C. Larciprete, A. Belardini, C. Sibilìa, M. Bertolotti, Determination of the Aggregation Degree of Zinc-Phthalocyanines Derivatives into Polymeric Films via the Characterization of the Linear-Optical Absorption, *Laser Physics* 12 (2008) 1371-1377.
- [65] B. Brozek-Płuska, I. Szymczyk, H. Abramczyk, Raman spectroscopy of phthalocyanines and their sulfonated derivatives, *Journal of Molecular Structure* 747 (2005) 481-485.

- [66] T. Morita, R.M.V. Assumpção, Manual de Soluções, Reagentes & solventes: Padronização, Preparação, Purificação, 13ª edição, Editora Edgard Blucher LTDA, São Paulo Brazil (2005).
- [67] D. Johnson, N. Hilal, Characterisation and quantification of membrane surface properties using atomic force microscopy: A comprehensive review, *Desalination* 356 (2015) 149-164.
- [68] X. Yu, N.A. Burnham, M. Tao, Surface microstructure of bitumen characterized by atomic force microscopy, *Advances in Colloid and Interface Science* 218 (2015) 17-33.
- [69] C. Weiss, P. McLoughlin, H. Cathcart, Characterisation of dry powder inhaler formulations using atomic force microscopy, *International Journal of Pharmaceutics* 494 (2015) 393-407.
- [70] M.D. Bubba, C.A. Arias, H. Brix, Phosphorus adsorption maximum of sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds as measured by the Langmuir isotherm, *Water Research* 37 (2003) 3390-3400.
- [71] G.G. Stavropoulos, A fundamental approach in liquid phase adsorption kinetics, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 2123-2126.
- [72] M.C. Baleanu, R.R. Nigmatullin, S. Okur, K. Ocakoglu, New approach for consideration of adsorption/desorption data, *Commun Nonlinear Sci Numer Simulat* 16 (2011) 4643-4648.
- [73] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221-2295.
- [74] Y. Umezawa, K. Umezawa, H. Sato, Selectivity coefficients for ion-selective for electrodes: Recommended methods for reporting $K_{A,B}^{pot}$ values, *Pure & Appl. Chem.* 67 (1995) 507-518.
- [75] R.P. Buck, E.R.N. Lindneri, Recommendations for nomenclature for ion-selective electrodes, *Pure & Appl. Chem.* 66 (1994) 2527-2536.
- [76] J.M. Andrade, M.G. Estévez-Pérez, Statistical comparison of the slopes of two regression lines: A tutorial, *Analytica Chimica Acta* 838 (2014) 1-12.
- [77] J.N. Miller, J.C. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 6th ed., Person Education Limited, England (2010).
- [78] R. Sakai, E.B. Barasa, N. Sakai, S. Sato, T. Satoh, T. Kakuchi, Colorimetric Detection of Anions in Aqueous Solution Using Poly(phenylacetylene) with Sulfonamide Receptors Activated by Electron Withdrawing Group, *Macromolecules* 45 (2012) 8221-8227.

- [79] X.F. Shang, H.Lin, H.K. Lin, The synthesis and recognition properties of colorimetric fluoride receptors bearing sulfonamide, *Journal of Fluorine Chemistry* 128 (2007) 530-534.
- [80] B.H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, England (2005) 80-86.
- [81] L.J. Bellamy, *The infra-red Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall Ltd, London (1978).
- [82] M.E. Sánchez-Vergara, V. García-Montalvo, J. Santoyo-Salazar, R.J. Fragoso-Soriano, O. Jiménez-Sandoval, Synthesis and characterization of NiPcTSTNa(L) thin films, *Bull. Mater. Sci.* 5 (2012) 759-766.
- [83] D.K. Modibane, T. Nyokong, Synthesis, photophysical and nonlinear optical properties of microwave synthesized 4-tetra and octa-substituted lead phthalocyanines, *Polyhedron* 28 (2009) 1475-1480.
- [84] D. Verma, R. Dash, K.S. Katti, D.L. Schulz, A.N. Caruso, Role of coordinated metal ions on the orientation of phthalocyanine based coatings, *Spectrochimica Acta Part A* 70 (2008) 1180-1186.

Anexo

I. Retas de calibração para a determinação dos iões HCO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-} na água Valtorre

As figuras que se seguem apresentam as retas de calibração das soluções padrão dos três aniões, nos sensores revestidos com o MOF-[MgPc-(NHTs)₄], CuPc-(tBu)₄ e Hexa-(EtNH_iProp)₆, respetivamente, utilizadas para a determinação simultânea dos três aniões nas águas Valtorre. As soluções padrão foram ajustadas ao pH 5,95 da água Valtorre, com ácido fórmico.

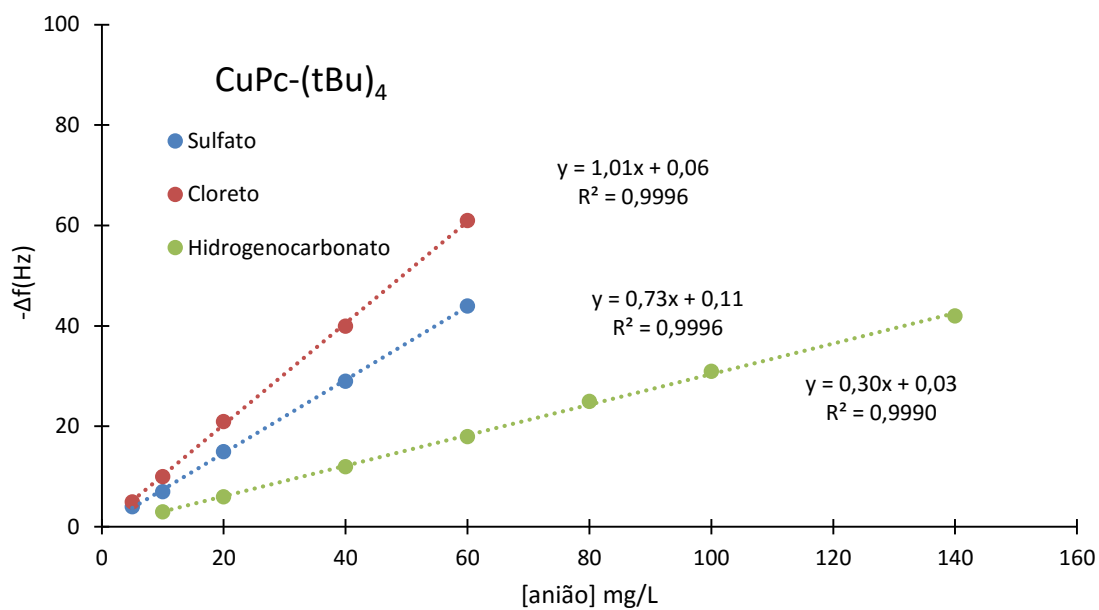


Figura 117: Retas de calibração dos 3 aniões no sensor revestido com a CuPc-(tBu)₄ (pH 5,95).

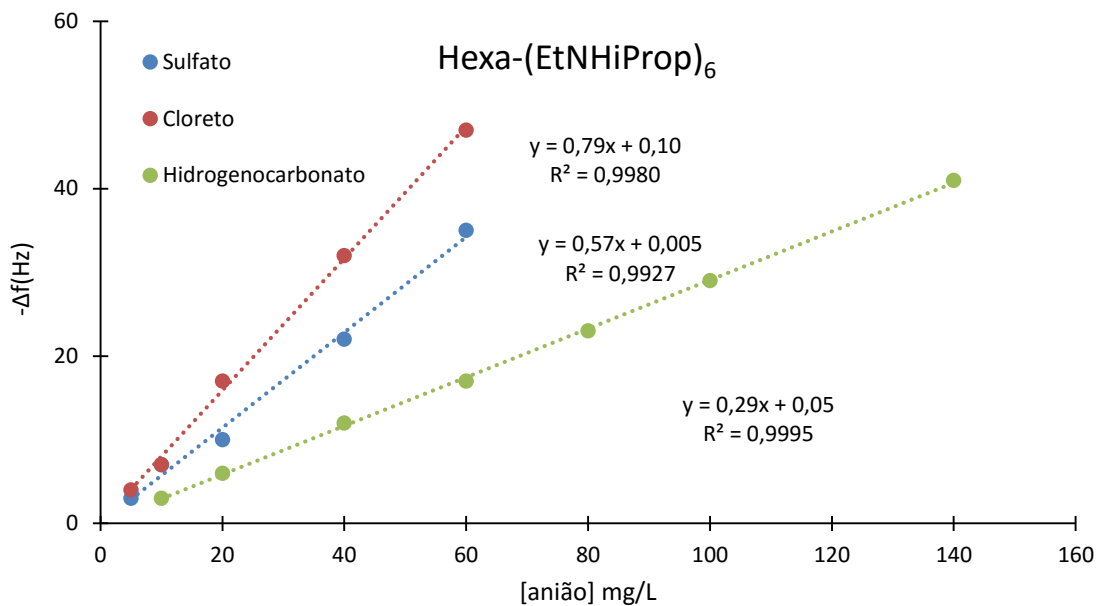


Figura 118: Retas de calibração dos 3 aniões no sensor revestido com a Hexa-(EtNHiProp)₆ (pH 5,95).

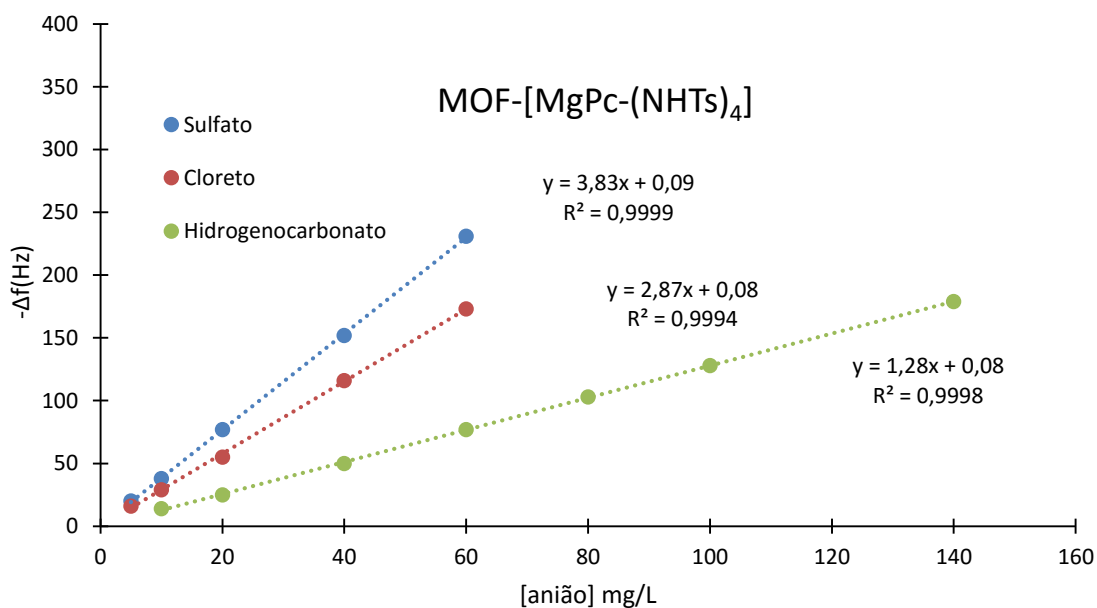


Figura 119: Retas de calibração dos 3 aniões no sensor revestido com o MOF-[MgPc-(NHTs)₄] (pH 5,95).

II. Retas de calibração para a determinação dos iões HCO₃⁻, Cl⁻ e SO₄²⁻ na água

S. Pellegrino

As figuras que se seguem apresentam as retas de calibração das soluções padrão dos três aniões, HCO₃⁻, Cl⁻ e SO₄²⁻, nos sensores revestidos com o MOF-[MgPc-(NHTs)₄], CuPc-(tBu)₄ e Hexa-(EtNHiProp)₆, respetivamente, utilizadas na determinação simultânea dos três

aniões na água S. Pellegrino. As soluções padrão foram ajustadas ao pH 7,6 da água S. Pellegrino, com hidróxido de sódio.

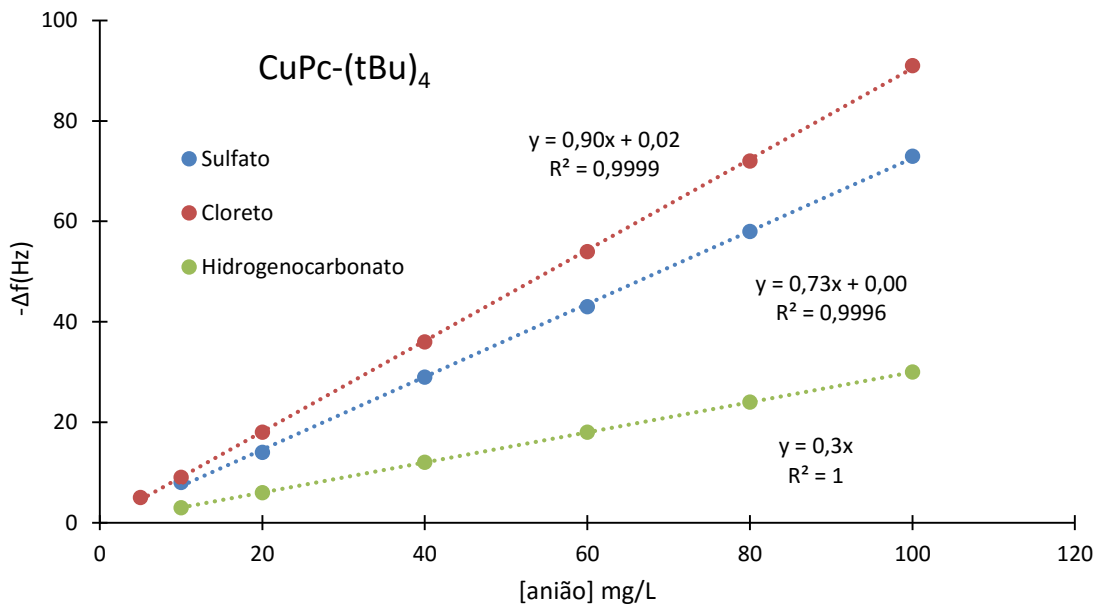


Figura 120: Retas de calibração dos 3 aniões no sensor revestido com a CuPc-(tBu)₄ (pH 7,6).

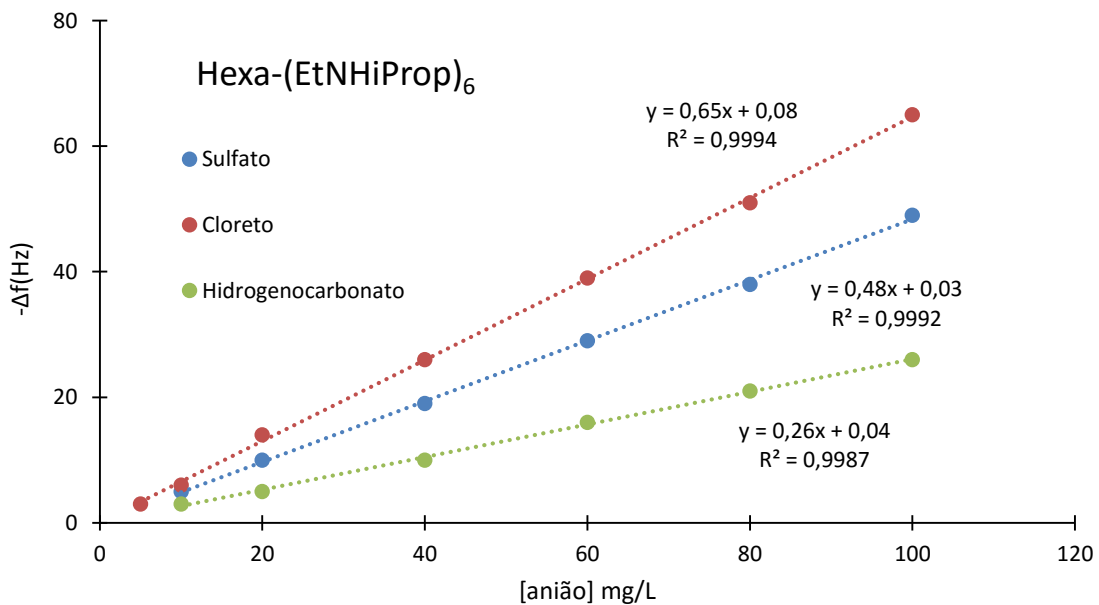


Figura 121: Retas de calibração dos 3 aniões no sensor revestido com a Hexa-(EtNHIProp)₆ (pH 7,6).

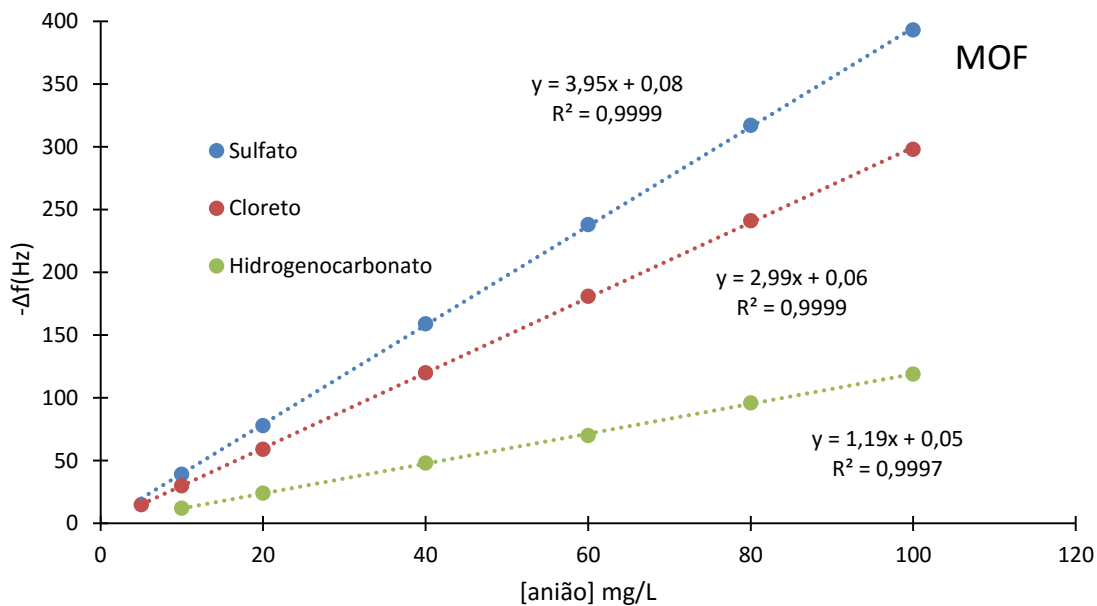


Figura 122: Retas de calibração dos 3 ânions no sensor revestido com o MOF-[MgPc-(NHTs)₄] (pH 7,6).

III. Retas de calibração para a determinação dos íons HCO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-} na água Monchique

As figuras que se seguem apresentam as retas de calibração das soluções padrão dos três ânions, HCO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-} , nos sensores revestidos com o MOF-[MgPc-(NHTs)₄], CuPc-(tBu)₄ e Hexa-(EtNH_iProp)₆, respetivamente, utilizadas para a determinação simultânea dos 3 ânions na água Chic Monchique. As soluções padrão foram ajustadas ao pH 9,5 da água Chic Monchique, com hidróxido de sódio.

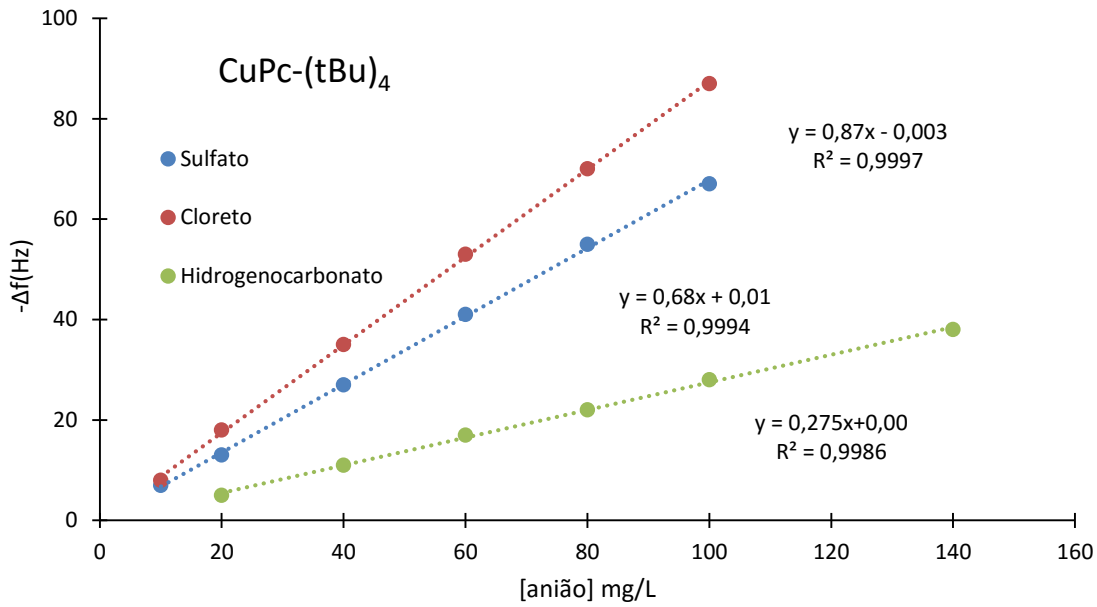


Figura 123: Retas de calibração dos 3 aniões no sensor revestido com a CuPc-(tBu)₄ (pH 9,5).

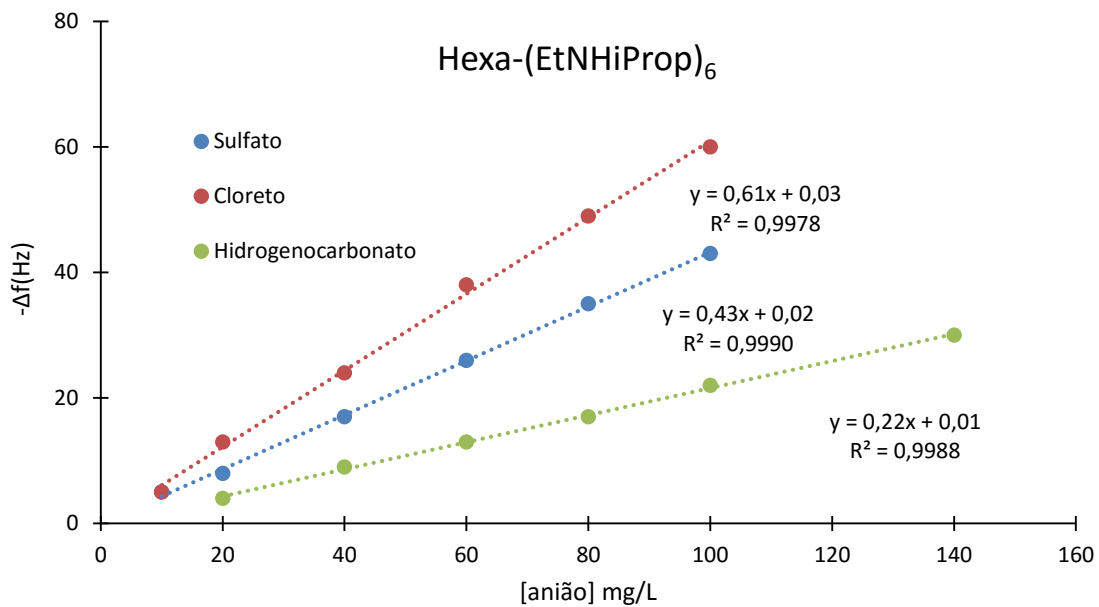


Figura 124: Retas de calibração dos 3 aniões no sensor revestido com a Hexa-(EtNHiProp)₆ (pH 9,5).

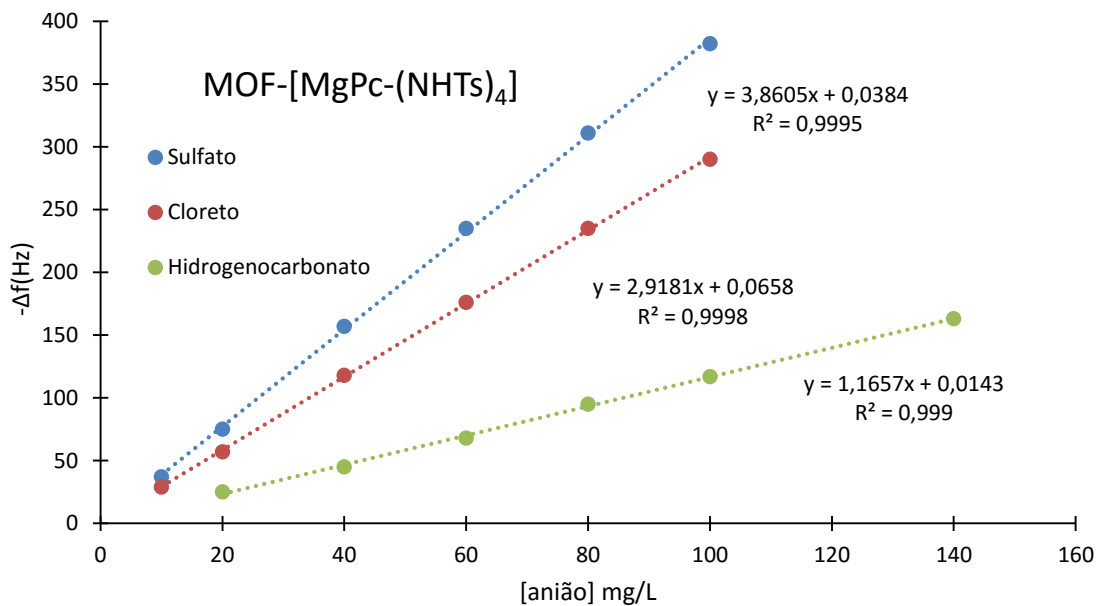


Figura 125: Retas de calibração dos 3 aniões no sensor revestido com o MOF-[MgPc-(NHTs)₄] (pH 9,5).

IV. Retas de calibração para a determinação dos iões HCO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-} na água Saguaro

As figuras que se seguem apresentam as retas de calibração das soluções padrão dos três aniões, HCO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-} , nos sensores revestidos com o MOF-[MgPc-(NHTs)₄], CuPc-(tBu)₄ e Hexa-(EtNHiProp)₆, respetivamente, utilizadas para a determinação simultânea dos 3 aniões nas águas Saguaro. As soluções padrão foram ajustadas a pH 5,52 da água Saguaro, com ácido fórmico.

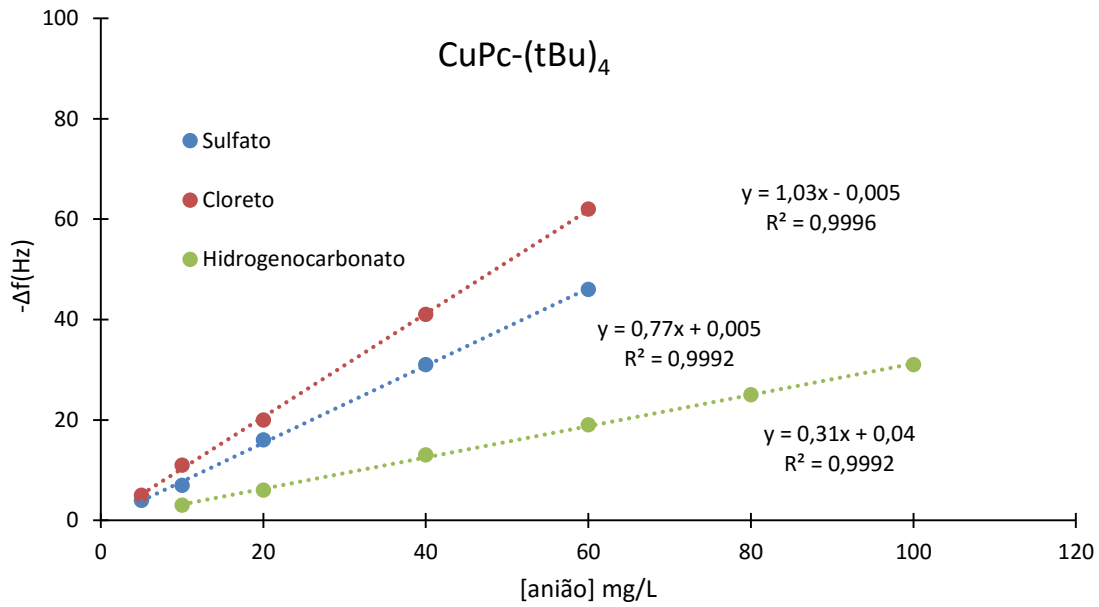


Figura 126: Retas de calibração dos 3 aniões no sensor revestido com a CuPc-(tBu)₄ (pH 5,52).

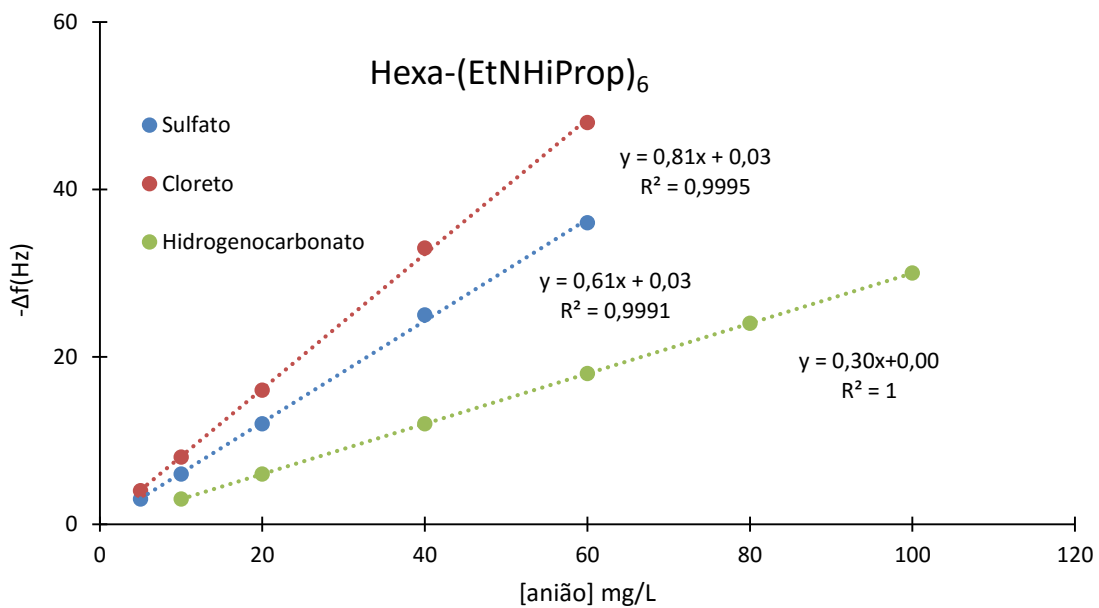


Figura 127: Retas de calibração dos 3 aniões no sensor revestido com a Hexa-(EtNHiProp)₆ (pH 5,52).

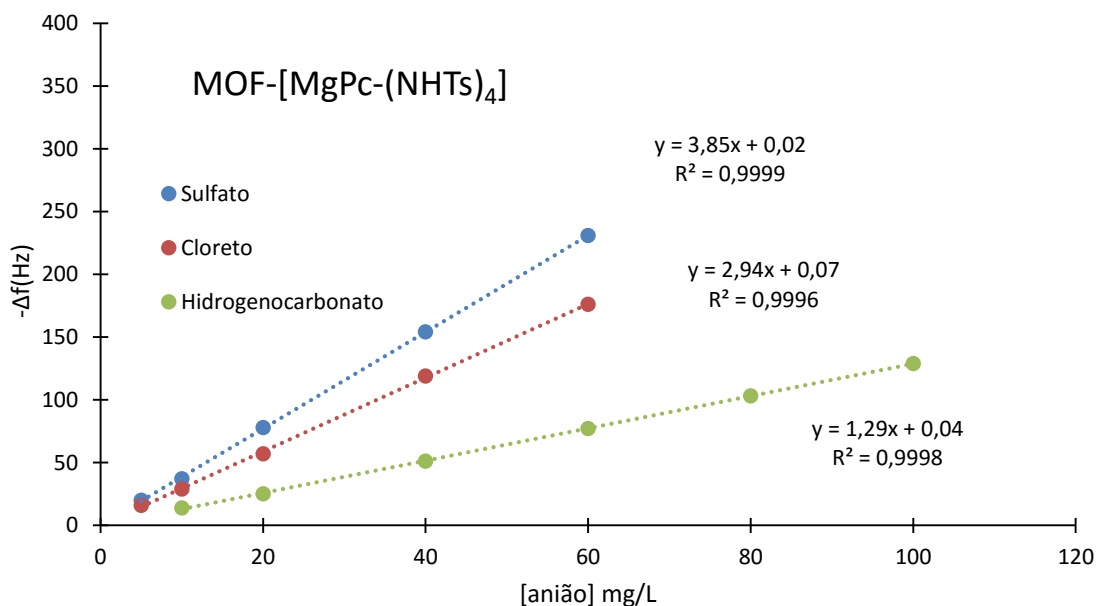


Figura 128: Retas de calibração dos 3 aniões no sensor revestido com o [MOF-(MgPc-NHTs)₄] (pH 5,52).

V. Tabela das médias das leituras dos três sensores para as amostras de água mineral

A tabela 13 que se segue apresenta a média de cinco leituras dos três sensores, expressas em termos do decréscimo da frequência $\Delta f(\text{Hz})$, para as amostras das águas Valtorre, Chic Monchique, S. Pellegrino e Saguaro. Os sensores são identificados pelo composto de revestimento (MOF-[MgPc-(NHTs)₄], CuPc-(tBu)₄ e Hexa-(EtNHiProp)₆) e cada amostra foi injetada em quintuplicado. À exceção da amostra Chic Monchique todas as amostras foram diluídas: Valtorre (5 mL da amostra para um balão volumétrico de 10 mL), S. Pellegrino e Saguaro (7 mL da amostra para um balão volumétrico de 50 mL).

Tabela 13: Decréscimos de frequência registados nas medições das amostras de águas.

Sensor	$\Delta f(\text{Hz})$			
	Monchique	Valtorre	S.Pellegrino	Saguaro
MOF-[MgPc-(NHTs) ₄]	453,80	210,12	298,32	217,64
CuPc-(tBu) ₄	102,88	54,28	59,88	59,96
Hexa-(EtNHiProp) ₆	72,12	47,52	42,28	50,56

VI. Exemplo demonstrativo do cálculo das concentrações na água Chic Monchique

As concentrações dos três aniões (HCO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-}) foram calculadas a partir de um sistema linear de três equações com três variáveis. As soluções padrão e a água de araste foram ajustadas a pH 9,5. A amostra não foi diluída.

$$Y(\text{MOF-}[\text{MgPc-(NHTs)}_4]) = 3,8605[\text{SO}_4^{2-}] + 2,9181[\text{Cl}^-] + 1,1657[\text{HCO}_3^-] + (0,0082-0,0027)$$

$$Y(\text{CuPc-(tBu)}_4) = 0,6773[\text{SO}_4^{2-}] + 0,8742[\text{Cl}^-] + 0,275[\text{HCO}_3^-] + (0,0247+0,0329+0,0143)$$

$$Y(\text{Hexa-(EtNHiProp)}_6) = 0,4318[\text{SO}_4^{2-}] + 0,609[\text{Cl}^-] + 0,2157[\text{HCO}_3^-] + (0,0384+0,0658+0,0143)$$

Para as médias das leituras da amostra Monchique no sensor $Y(\text{MOF-}[\text{MgPc-(NHTs)}_4]) = 453,80$ Hz, $Y(\text{CuPc-(tBu)}_4) = 102,88$ Hz e $Y(\text{Hexa-(EtNHiProp)}_6) = 72,12$ Hz, os valores das concentrações calculadas para aniões foram: $[\text{SO}_4^{2-}] = 52,80$, $[\text{Cl}^-] = 44,23$ e $[\text{HCO}_3^-] = 103,44$ mg/L.